Beiträge

zur

Kenntnis der Isoxazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Arnulf Hecking

aus München.

Plieningen.
Druck von Friedrich Find.
1910.

Von der Fakultät angenommen
am 29. Juli 1910.

Meiner lieben Tante Luise!

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. *Carl Bülow* ausgeführt.

Ich möchte es nicht unterlassen, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Carl Bülow

herzlichsten Dank zu sagen für seine liebenswürdige Unterstützung bei Durchführung dieser Arbeit und für das mir stets erwiesene Wohlwollen.

Gleichzeitig gestatte ich mir, auch dem Vorstande des chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. *W. Wislicenus* wärmsten Dank auszusprechen für das mir jederzeit bewiesene Entgegenkommen während meiner Tübinger Studienzeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547023_0086

Einleitung und theoretischer Teil.

Im Jahre 1886 veröffentlichte *Feodor Just*[1]) die Ergebnisse seiner Arbeit über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oximidoverbindungen. Zu diesen Untersuchungen verwendete er

Methyl-phenyl-acetoxim $CH_3 \cdot C:(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$,

Diphenyl-acetoxim $C_6H_5 \cdot C:(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ und

Oximido-malonsäureester $C_2H_5OOC \cdot C:(N \cdot OH) \cdot COOC_2H_5$.

Just erhielt als Endprodukt der Reaktion die Phenylhydrazone der betreffenden Isonitrosoverbindungen, indem unter Entwickelung von Ammoniak und Stickstoff ein Ersatz bezw. eine Verdrängung der Oximidogruppe durch den Hydrazonrest erfolgte. Er formuliert den Vorgang folgendermassen:

$$\left.\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\right\rangle C=N \cdot OH + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 \quad =$$

$$= \left.\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\right\rangle C=N \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2NOH.$$

Das freigewordene Hydroxylamin zersetzt sich dann, da bei erhöhter Temperatur gearbeitet wurde, nach der Gleichung:

$$3H_2NOH = NH_3 + N_2 + 3H_2O.$$

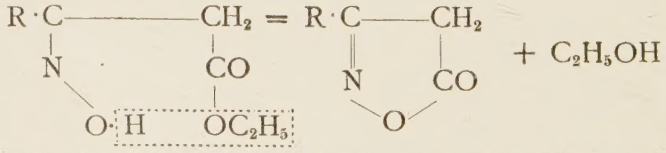
[1]) B. 19 a, Seite 1205.

Im folgenden Jahre stellte von *Pechmann*[1]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isonitrosoaceton $CH_3 \cdot C:(N \cdot OH) \cdot CH_3$ die Phenylhydrazinverbindung des Methylglyoxals dar:

$$CH_3 \cdot C{-}CH = N \cdot NH \cdot C_6H_5$$
$$\|$$
$$N \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Er kam dabei zur Ansicht, dass die Verdrängung der Oximidogruppe durch Phenylhydrazin eine allgemeine Reaktion der Isonitrosoverbindungen sei, und dass diese Reaktion zur Unterscheidung von den eigentlichen Nitrosokörpern dienen könne. Seine Vermutung wurde noch dadurch unterstützt, dass sich beim Erwärmen von Phenylhydrazin und Benzaldoxim in essigsaurer Lösung das Benzalphenylhydrazin bildet.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, Klarheit zu gewinnen, in welcher Art Phenylhydrazin auf die Isoxazolone einwirkt. Letztere sind ja direkte Abkömmlinge der Oximidoverbindungen, aus denen sie entstanden sind durch Austritt von Wasser bezw. Alkohol unter Ringbildung, wobei das Wasserstoffatom der Isonitrosogruppe entnommen wird, wie folgende Formulierung veranschaulicht:



Es handelte sich also darum, den Nachweis zu führen, ob auch die nur mehr zum Teil vorhandene Isonitrosogruppe der Isoxazolone durch Phenylhydrazin angegriffen würde, sei es nun durch Aufspaltung des Ringes unter Bildung eines Phenylhydrazons, sei es durch Verdrängung der =N—O— Gruppe unter Beibehaltung der Ringbildung und Abspaltung von Hydroxylamin, jedoch bei gleichzeitiger Ueberführung in ein

[1]) B. 20 b (1887), Seite 2543.

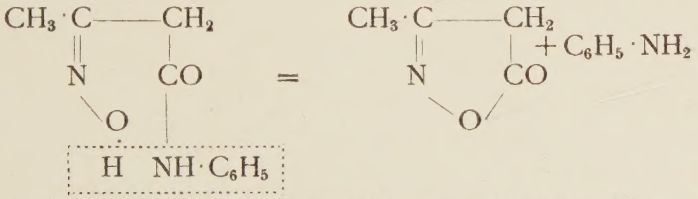
Pyrazolon. Nach Klärung dieser Frage lag es nahe auch zu untersuchen, ob das Hydrazinhydrat $H_2N \cdot NH_2$ übereinstimmend mit dem Phenylhydrazin das Isoxazolon angreifen würde, und, noch einen Schritt weitergehend, die Einwirkung von anderen Abkömmlingen des Hydrazinhydrats, nämlich von Säurehydraziden zu beobachten.

Zu den vorliegenden Untersuchungen dienten verschiedene 4-Arylazo-isoxazolone. Dieselben wurden zuerst von *Knorr* und *Reuter*[1]) auf ziemlich umständliche Weise erhalten, nämlich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessig-anilid-oxim in essigsaurer Lösung. Statt des von ihnen erwarteten Dioxims erhielten sie jedoch das 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon. *Knorr* und *Reuter* erklären den Vorgang folgendermassen:

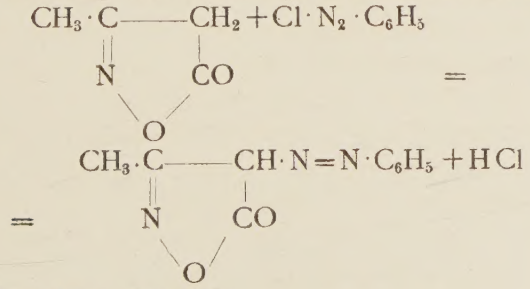
Das Acetessig-anilid-oxim

$$CH_3 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$$

wird durch Erhitzen mit Essigsäure gespalten in Methylisoxazolon und Anilin:



Letzteres liefert mit der zugeführten salpetrigen Säure Benzoldiazoniumchlorid, das mit dem Isoxazolon zusammentritt unter Bildung von 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.



[1]) B. 27 I (1894), Seite 1174.

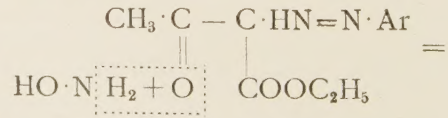
Diese Art der Herstellung, direkt durch Zusammengeben von Benzoldiazoniumchlorid und Methyl-isoxazolon, wird nach Aufklärung der oben vor sich gegangenen Reaktion als weitere Darstellungsweise von *Knorr* und *Reuter* angegeben.

Im folgenden Jahre teilt *Schiff*[1]) eine neue Methode zur Gewinnung der 4-Arylazo-isoxazolone mit, nämlich durch Zufliessenlassen von 1 Mol Natriumnitrit zur Mischung von 1 Mol Acetessigester, 1 Mol Anilin, 1 Mol Hydroxylamin-chlorhydrat und 1 Mol Salzsäure. In den Grundzügen geht diese Gewinnungsweise auf diejenige von *Knorr* und *Reuter* zurück, da sich in der oben angeführten Mischung bereits das 3-Methyl-isoxazolon vorfindet, und durch Zugabe von Natriumnitrit Benzoldiazoniumchlorid gebildet wird. Dieses wirkt in der oben beschriebenen Weise auf das Methylisoxazolon ein.

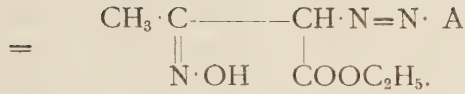
Endlich gibt noch *Bülow*[2]) einen Weg zur Herstellung der 4-Arylazo-isoxazolone an, der wegen seiner Einfachheit und der dabei erzielten guten Ausbeuten zur Gewinnung der zu vorliegenden Untersuchungen benötigten Isoxazolone benützt wurde.

1 Mol Arylazo-acetessigester wird in Alkohol gelöst und mit der konzentriert wässerigen Lösung von 1 Mol Hydroxylamin-chlorhydrat und 1 Mol Natriumacetat versetzt. Nach kurzem Erhitzen beginnt die Abscheidung des betreffenden Arylazo-isoxazolons, ein Vorgang, der folgendermassen zu erklären ist:

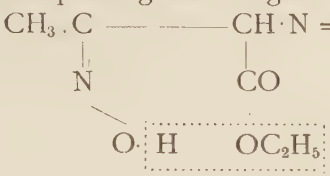
Unter Einwirkung des Hydroxylamin-chlorhydrats bildet sich als intermediäres Zwischenprodukt das Oxim des Arylazo-acetessigesters:

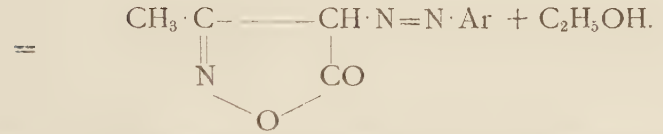


[1]) B. 28 III (1895), Seite 2732.
[2]) B. 1899 I, Seite 206.



Die Reaktion geht jedoch weiter und es entsteht unter Alkoholabspaltung und Ringbildung das Isoxazolon.





Der Vorzug dieser Darstellungsweise gegenüber den anderen Methoden liegt darin, dass vorzügliche Ausbeuten erhalten werden (90—95 %), dass ferner die Herstellung sehr wenig Zeit beansprucht, und dass endlich das gewonnene Produkt so rein ist, dass es ohne Umkristallisation weiter verarbeitet werden kann.

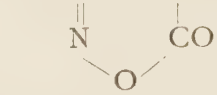
Von den Derivaten des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons wird besonders das Natriumsalz dieses Körpers von *Schiff* und *Viciani*[1]) eingehend untersucht. Schon *Knorr* und *Reuter*[2]) hatten gefunden, dass das 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon in Alkali löslich ist. Sie schreiben diese Eigenschaft einer hydrolytischen Aufspaltung des Isoxazolons zu und betrachten den entstandenen Körper als das Natriumsalz der Hydrazon-oxim-acetyl-glyoxylsäure:

Zur Unterstützung dieser ihrer Ansicht weisen *Knorr* und *Reuter*[3]) darauf hin, dass auch das dem 3-Methyl-

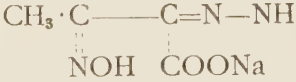
[1]) B. 30 I (1897), Seite 1162 u. f.
[2]) B. 27 I (1894), Seite 1175.
[3]) Annal. d. Ch. 238, Seite 197.

4-anilinazo-isoxazolon ähnliche 3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon ein gleiches Verhalten beim Behandeln mit Alkali zeige. Eine genauere Untersuchung des Salzes ihrerseits unterblieb, dieselbe erfolgte erst durch *Schiff* und *Viciani*.[1]) Diese kommen auf Grund ihrer Arbeiten zu folgender Anschauung:

«Das Phenylhydrazon des 3-Methyl-isoxazolons



ist eine Säure. Aus einer Lösung in heisser Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz in gelbroten Kristallen ab. Es entspricht der hydrolytisch aufgespaltenen Form



ist also das Natriumsalz des Oxims der Phenylhydrazon—acetessigsäure.»

Der Versuch, die Löslichkeit des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons oder, wie *Knorr* und *Schiff* es irrtümlich nennen, des Phenylhydrazons des 3-Methyl-isoxazolons, in heisser Natronlauge durch hydrolytische Aufspaltung des Isoxazolonringes erklären zu wollen, steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der nachfolgenden Untersuchungen.

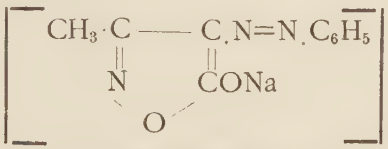
Das hierzu verwendete Salz wurde dargestellt nach den Angaben von *Schiff* und *Viciani*[2]). Zur Analyse wurde dasselbe über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Dabei zeigten die ursprünglich glänzenden Kristalle ein eigentümliches Verhalten; sie verloren nach und nach ihren Glanz und zerfielen zu einem gelben Pulver. Die mit diesem Produkte gefertigten Natriumanalysen stimmen nun nicht auf die *Schiff*'sche Formel

[1]) B. 30 I (1897), Seite 1162 u. f.

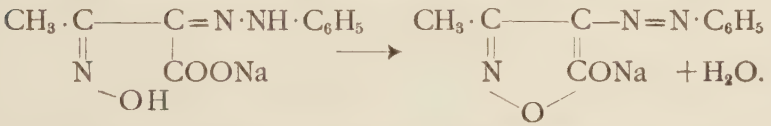
[2]) A. a. O.

$C_{10}H_{10}O_3N_3Na$, sondern auf die Formel $C_{10}H_8O_2N_3Na$, also auf einen Körper, der 1 Molekul Wasser weniger enthält. Durch eine weitere Bestimmung wurde festgestellt, dass das lufttrockene Salz beim Liegen über konzentrierter Schwefelsäure einen Gewichtsverlust erleidet, der einem Molekul Wasser entspricht.

Dieses Verhalten des Natriumsalzes weist darauf hin, dass es ein Molekul Kristallwasser enthält und folgender Formel entspricht:



Denn wäre es, wie *Schiff* und *Viciani* behaupten, das Natriumsalz des Oxims der Phenylhydrazon-acetessigsäure, dann müsste durch das Lagern über konzentrierter Schwefelsäure wieder Ringschlussbildung eintreten, verbunden mit intramolekularer Umlagerung:



Eine derartige Erklärung hat aber sehr wenig Anspruch auf Wahrscheinlichkeit.

Wie bekannt ist, zeigen die Oxime auch saure Eigenschaften, d. h. das Wasserstoffatom der Oximidogruppe ist ersetzbar durch Metall. Hätte das Natriumsalz die *Schiff*'sche Formel, so müsste man bei Einwirkung von überschüssiger Natronlauge erwarten, dass 2 Atome Natrium in das Molekul eintreten. Dies ist aber nicht der Fall; denn man erhält immer ein Produkt, das nur 1 Atom Natrium im Molekul besitzt, ein weiterer Grund also, der gegen die Annahme der hydrolytischen Aufspaltung spricht.

Schliesslich dürfte noch das Verhalten des Natriumsalzes beim Umkristallisieren anzuführen sein. Versucht

man nämlich, es aus 69 prozentigem Alkohol umzukristallisieren, so erhält man feine, gelbe Blättchen, die, wie durch die Analyse festgestellt, keine Spur Natrium mehr enthalten. Sie zeigen den Schmelzpunkt 193°, erweisen sich also als das freie 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon. Ein ähnliches Verhalten der Alkalisalze in der verwandten Pyrazolonreihe beobachtete *Schaub* [1]), der beim Umkristallisieren der Natriumverbindung des 3-Methyl-4-β-naphtylaminazo-5-pyrazolons aus Alkohol ebenfalls das freie Pyrazolon erhielt.

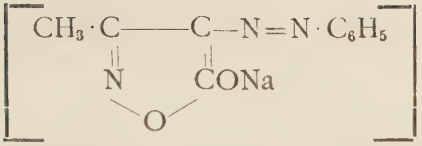
Bei Annahme der von *Schiff* und *Viciani* aufgestellten Formel würde also durch blosses Umkristallisieren das Natriumsalz einer Karbonsäure in freie Säure und Natriumhydroxyd zerfallen, wobei erstere unter Wasserabspaltung und Ringbildung das ursprüngliche Ausgangsmaterial gibt. Das zum Vergleich dargestellte Natriumsalz der analogen Anilinazo-acetessigsäure

$$CH_3 \cdot C \cdot CH \cdot N{=}N \cdot C_6H_5$$
$$\quad\;\; \| \quad\; |$$
$$\quad\;\; O \quad COONa$$

lieferte trotz mehrmaligen Umkristallisierens immer wieder das Natriumsalz der Säure, nicht aber die Säure selbst. Betrachtet man jedoch das fragliche Natriumsalz als ein Derivat des Isoxazolons, so darf das oben geschilderte Verhalten beim Umkristallisieren nicht überraschen, da ja die Isoxazolone nur ganz schwache Säuren sind.

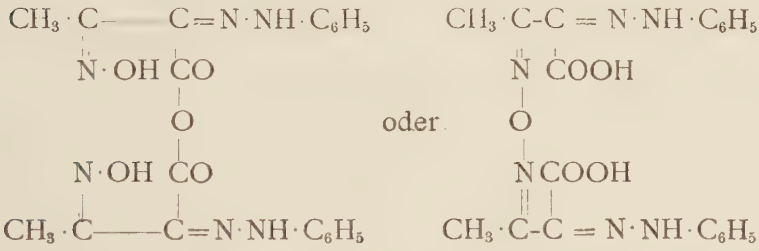
Die eben angeführten Gründe sind beweisend dafür, dass das Natriumprodukt nicht ein hydrolytisch aufgespaltenes Gebilde eines Körpers der aliphatischen Reihe sein kann. Es ist vielmehr das Natriumsalz des cyklischen Isoxazolons, welches mit einem Molekul Kristallwasser kristallisiert. Die Entstehungsweise ist so zu denken, dass das Isoxazolon in der Enolform gegen Natronlauge reagiert. Das Salz besitzt also die Formel:

[1]) Schaub, Diss. Tübg. 1908, Seite 51.



Bei ihren weiteren Untersuchungen erwähnen *Schiff* und *Viciani*[1]) ferner, dass durch Einwirkung von Salzsäure auf das Natriumsalz des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons nicht mehr, wie erwartet werden sollte, das Isoxazolon rückgebildet wird, sondern eine Verbindung entsteht, die der angewandten zwar ähnlich ist, jedoch sich dadurch von ihr unterscheidet, dass der Schmelzpunkt nicht über 185° gebracht werden konnte.

Schiff und *Viciani* teilen ihr folgende Formel zu:



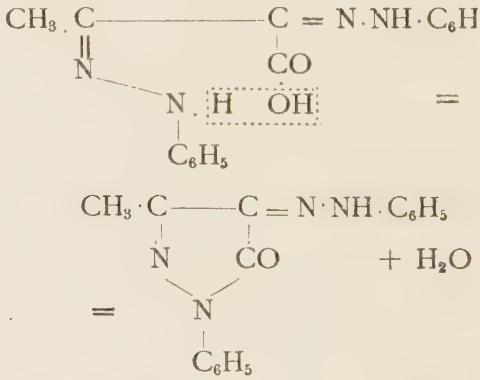
Diese Verbindung würde sich vom angewandten Isoxazolon also dadurch unterscheiden, dass sie entstanden ist aus 2 Molekulen der hydrolytisch aufgespaltenen Säure unter Austritt eines Molekuls Wasser. Sie ist also ein anhydritisches Gebilde, das selbst beim Erhitzen auf 130° nicht unter Wasseraustritt in das Isoxazolon übergeht, sondern erst beim Kochen mit Acetanhydrid.

Auch in dieser Richtung wurden Versuche angestellt; durch dieselben konnten jedoch die *Schiff*'schen Ansichten nicht bestätigt werden; denn es wurde ein Produkt erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 193° zeigte, also den Schmelzpunkt des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons. Auch die Stick-

[1]) A. a. O.

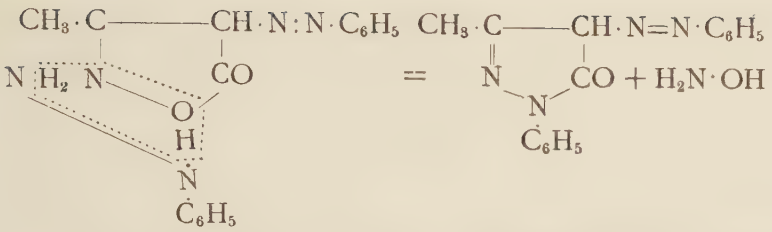
stoffanalyse ergab einen Wert, der auf das Isoxazolon, nicht aber auf obengenanntes anhydritische Gebilde stimmt. Letzteres scheint demnach ein noch nicht ganz reines Produkt gewesen zu sein.

Ueber die Einwirkung von Hydraziden auf Isoxazolone findet sich nur eine einzige Angabe bei *Knorr* und *Reuter*[1]). Dieselben erhielten nämlich durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das sogenannte Phenylhydrazon des 3-Methyl-isoxazolons in starker Essigsäure das Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons. Ihrer Ansicht nach entsteht als intermediär gebildetes Zwischenprodukt die Diphenylhydrazin-acetylglyoxylsäure, die durch Wasseraustritt in das obengenannte Pyrazolon übergeht:



Einfacher ist die Reaktion des Vorganges dadurch zu erklären, dass das Phenylhydrazin auf Isoxazolone in der gleichen Weise einwirkt, wie auf Isonitrosoverbindungen, nämlich verdrängend unter Bildung von Hydroxylamin, eine Tatsache, die bereits, wie vorhin schon erwähnt, von *Just*[2]) und von *von Pechmann*[3]) gefunden worden ist.

[1]) B. 27 I (1894), Seite 1176.
[2]) B. 19 a, Seite 1205.
[3]) B. 20 b, Seite 2543.



Der Unterschied liegt im vorliegenden Falle nur darin, dass nicht das Hydrazon gebildet werden kann, sondern sofort Ringschluss zum Pyrazolon eintreten muss. Bei den nachfolgenden Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazinderivaten auf Isoxazolone fanden folgende Hydrazinabkömmlinge Verwendung:

Hydrazinhydrat 60prozentig, Phenylhydrazin,
1, 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin, Benzhydrazid,
Malonyl-dihydrazid und Oxalyl-dihydrazid.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die betreffenden Arylazo-isoxazolone in konzentriert essigsaurer Lösung mit den Hydrazinderivaten kürzere oder längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse waren in der Hauptsache die folgenden:

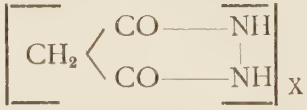
Am leichtesten und raschesten erfolgt die Pyrazolonbildung bei Anwendung von Hydrazinhydrat. Auch die Ausbeuten sind hier gut, zum Teil sogar vorzüglich; sie schwanken je nach Art des angewandten Arylazo-isoxazolons zwischen 65 und 92 % der Theorie.

Verhältnismässig glatt erfolgt auch noch die Einwirkung von Phenylhydrazin. Jedoch bedarf es hierbei zum Teil einer längeren Einwirkung desselben, auch bleiben die Ausbeuten manchmal erheblich hinter den mit Hydrazinhydrat erzielten zurück.

Sehr langsam und unvollkommen, trotz 20stündigen Erhitzens, wirkt das 1, 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin. Immerhin war noch, wenn auch bei äusserst schlechter Ausbeute, die Pyrazolonbildung eingetreten.

Ganz ergebnislos jedoch verliefen die Versuche, unter obigen Bedingungen durch Einwirkung von Säurehydraziden zu Pyrazolonabkömmlingen zu gelangen. Die angewandten Arylazo-isoxazolone wurden unverändert zurückerhalten, die angewandten Säurehydrazide aber hatten sich zersetzt unter Bildung cyklischer Hydrazide.

Dass Säurehydrazide bei längerem Erhitzen mit Eisessig in cyklische Hydrazide übergeführt werden, war erst vor kurzem durch *Bülow* und *Bozenhardt*[1]) gefunden worden. Sie hatten nämlich bei längerem Kochen von Malonyldihydrazid mit reichlichen Mengen von Eisessig ein Polymeres des Cyklo-malonylsäurehydrazids erhalten:



Da infolge der Unlöslichkeit der cyklischen Hydrazide — sie lösen sich nur in Kalilauge und müssen mit Essigsäure wieder gefällt werden — die Darstellung analysenreinen Materials sehr schwierig ist, es enthält nämlich immer noch Spuren von Alkaliacetat, stimmen die Verbrennungen nur ungenau; der Schmelzpunkt dagegen ist beinahe der gleiche wie der a. a. O. angeführte.

Der Misserfolg der Versuche bei Anwendung von Säurehydraziden dürfte wohl in Folgendem begründet sein: Wie die erhaltenen Ausbeuten zeigen, nimmt die Ueberführung in das betreffende Pyrazolon ab vom Hydrazin über das Phenylhydrazin zum 1, 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin. Die Isoxazolone nun sind schwach saurer Natur und werden infolgedessen mit Hydraziden um so leichter reagieren, je basischer dieselben sind, am besten und raschesten also mit Hydrazinhydrat, weniger leicht mit Phenylhydrazin, dessen Basizität ja durch die negative Phenylgruppe herabgemindert ist. Die Einwirkung von 1, 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin, in dem noch zwei Nitro-

[1]) B. 42, 1909, Seite 4786.

gruppen den basischen Charakter herabsetzen, erfolgt schon kaum mehr.

Ganz ohne Einfluss jedoch bleibt das Zusammenlegen der Isoxazolone mit Säurehydraziden, speziell Säuredihydraziden, da ja letztere als sekundäre Säurehydrazide schwache Säuren sind.

Auch die Art der Arylazo-isoxazolone scheint von Einfluss zu sein auf die Leichtigkeit, mit der eine Ueberführung in die Pyrazolone erfolgt.

Eine bemerkenswerte Ausnahmestellung nimmt in dieser Beziehung das 3-Methyl-4-β-naphtylaminazo-isoxazolon ein. Während bei den anderen Isoxazolonen, auch beim 3-Methyl-4-α-naphtylaminazo-isoxazolon, eine 4—5 stündige Einwirkung von Hydrazin bezw. Phenylhydrazin genügte, um ein einheitliches Produkt zu erhalten, war bei ersterem ein 10 bezw. 20stündiges Erhitzen am Rückflusskühler notwendig, um zum Pyrazolon zu gelangen.

Ein abweichendes Verhalten von den anderen Arylazo-acetessigestern zeigte der Anthranilsäureazo-acetessigester. Die ersteren wurden bei Einwirkung von Hydroxylamin direkt in die Isoxazolone übergeführt, der letztere dagegen bildete unter gleichen Versuchsbedingungen zuerst das Anthranilsäureazo-acetessigester-oxim

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \text{———} CH\ N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ \quad\ \| \qquad\quad | \\ \quad N \cdot OH \quad COOC_2H_5 ; \end{array}$$

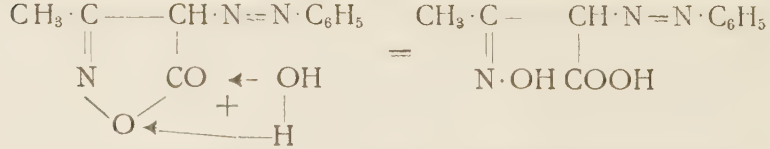
ebenso verhält sich auch der Nitro-anthranilsäureazo-acetessigester. Jedoch liess sich jenes durch kurzes Kochen mit Eisessig in das 3-Methyl-4-anthranilsäureazo-isoxazolon überführen.

Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf das 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.

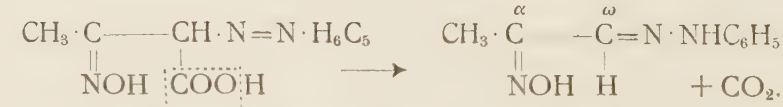
Ein mehrstündiges Erhitzen ergab eine rotbraune Lösung. Während der Einwirkung der Kalilauge trat

intensive Ammoniakentwickelung auf, und im Kühler kondensierte sich wenig eines gelben Oeles. In der Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten der grösste Teil der überschüssigen Kalilauge durch Salzsäure neutralisiert und dann Kohlensäure eingeleitet. Es fiel ein braungefärbter Niederschlag aus, der zur Reinigung mehreremale in verdünnter Kalilauge gelöst und wieder mit Kohlensäure gefällt wurde. Das so erhaltene Produkt war von gelbbrauner Farbe. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle ergab einen Körper, der immer noch nicht ganz rein zu sein schien, da er schwankende Analysenresultate lieferte. Derselbe ist wenig beständig, da beim Liegen an der Luft eine Braunfärbung eintritt. Nach den Ergebnissen der Analysen wirkte die Kalilauge folgendermassen auf das Isoxazolon ein:

Es trat unter Wasseraufnahme zuerst Spaltung des Ringes ein unter Bildung von Anilinazo-acetessigsäure-oxim:

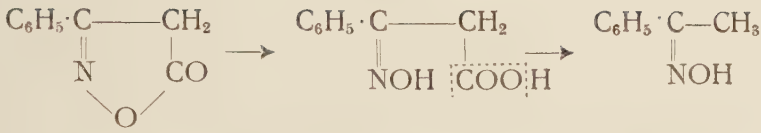


Letzteres geht dann unter Kohlendioxydabspaltung über in das α-Oximido-ω-phenylhydrazon des Methylglyoxals:



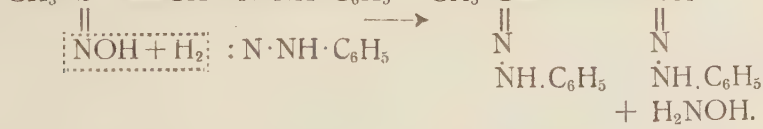
Die Reaktion verläuft also analog der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Isoxazolone. *Hantzsch*[1]) erhielt nämlich beim Erhitzen von Phenyl-isoxazolon mit 3 Volumen konzentrierter Salzsäure während einiger Stunden auf 120° das Acetophenonoxim, wobei er als Zwischenprodukt das Oxim der Benzoylessigsäure annimmt:

[1]) B. 24 a, Seite 503.



Das durch Einwirkung von Kalilauge erhaltene α-Oximido-ω-phenylhydrazon des Methylglyoxals verhält sich vollständig analog dem von *von Pechmann* und *Wehsarg*[1]) gefundenen Isomeren, dem ω-Oximido-α-phenylhydrazon des Methylglyoxals. Es zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, ist wie dieses schwach gefärbt und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls mit rotgelber Farbe. Jedoch gibt diese Lösung mit Eisenchlorid eine tiefviolette Farbenreaktion, der *von Pechmann*'sche Körper dagegen eine blaue.

Beweisend für die Konstitution des α-Oximido-ω-phenylhydrazons des Methylglyoxals war dessen Ueberführung in das Methylglyoxal-diphenylhydrazon, einen gelben Körper, der von *von Pechmann*[2]) erhalten worden war durch gelindes Erwärmen der wässerigen Glyoxallösung mit essigsaurem Phenylhydrazin, bezw. durch Erwärmen von Isonitrosoaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin:

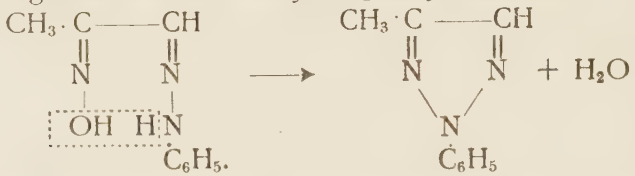


Erst nachdem das Hauptprodukt der Einwirkung von konzentrierter Kalilauge auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon als das ω-α-Hydrazoxim des Methylglyoxals erkannt worden war, gelang es, den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Das in geringer Ausbeute erhaltene Oel erwies sich durch seine Eigenschaften als Methyl-N-phenyl-osotriazol. Durch die länger andauernde

[1]) B. 21 b, Seite 2996.

[2]) B. 20 b, Seite 2543.

Einwirkung des Alkalis geht nämlich, wie ebenfalls *von Pechmann* [1]) gefunden, das Hydrazoxim unter Wasserabspaltung über in das Methyl-N-phenyl-osotriazol.



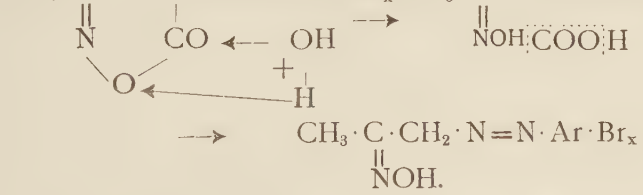
Auch die infolge von Nebenreaktionen auftretende Ammoniakbildung wurde ebenfalls von *von Pechmann* [2]) schon beobachtet.

Endlich wurde auch noch die Natur der das Hauptprodukt verunreinigenden Beimengung erkannt. Es war dies nichts anderes als gleichfalls Methyl-N-phenyl-osotriazol. Das Hydrazoxim wurde nämlich aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das kurze Erhitzen aber genügte schon, um kleine Mengen des Hydrazoxims in Osotriazol überzuführen, eine Beobachtung, die ebenfalls *von Pechmann* [3]) schon machte.

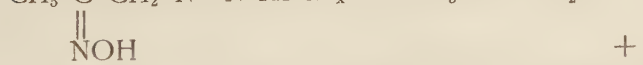
Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Einwirkung von Brom und Jod auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon. Während mit letzterem ein Halogenprodukt nicht zu erhalten war, weder in alkoholischer noch in essigsaurer Lösung, gab das erstere bei Anwendung im Ueberschuss einen gelben Körper, dessen Bruttoformel wohl ermittelt wurde, dessen Konstitution aber noch nicht feststeht. Die Einwirkung des Broms erfolgte in essigsaurer Lösung bei Siedehitze und in grossem Ueberschuss. Unter reichlicher Bromwasserstoffentwickelung war die Reaktion nach ungefähr 2 Stunden beendet, da um diese Zeit das Einwirkungsprodukt so intensiv auskristallisierte, dass die Gesamtmasse erstarrte. Neben

[1]) Annal. d. Ch. 262, Seite 270 und 279.
[2]) a. a. O. Seite. 280.
[3]) a. a. O. Seite 270.

den als Hauptprodukt auftretenden gelben Nädelchen fanden sich noch weisse Kristalle in spärlicher Zahl. Dieselben waren im Gegensatz zu dem gelben Körper in Wasser löslich und wurden durch ihr Verhalten gegen Kalilauge, Silbernitrat und konzentrierte Schwefelsäure als Ammoniumbromid identifiziert. Der gelbe Körper besitzt die Bruttoformel $C_9H_7ON_2Br_5$. Seine Bildungsweise dürfte folgendermassen zu erklären sein: Zuerst wirkt das Brom auf den Benzolkern ein unter Bromierung und Bromwasserstoffbildung. Letzterer, sowie das Erhitzen mit Essigsäure bewirken, analog der Kalilauge und Salzsäure, wie oben erwähnt, eine Aufspaltung des Ringes und Abspaltung von Kohlendioxyd:



Von diesem Körper wird unter dem Einflusse des Bromwasserstoffs unter Hydroxylaminrückbildung das Keton regeneriert:



Das entstandene Hydroxylamin zersetzt sich bei Siedehitze nach folgender Gleichung:

$$3\ H_2NOH = 3\ H_2O + N_2 + NH_3,$$

und letzteres bildet mit dem vorhandenen Bromwasserstoff Ammoniumbromid, das auch als solches gefunden und identifiziert wurde.

Unklarheit herrscht nur noch über den weiteren Verlauf der Bromierung und die Stellung der einzelnen Bromatome im Molekul.

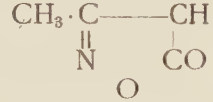
Der Beweis dafür, dass der Beginn der Reaktion in der oben geschilderten Weise verläuft, liegt darin, dass

bei Einwirkung von Brom auf Anilinazo-acetessigester das gleiche Bromprodukt erhalten wird. Auch die Bildung von Bromammonium deutet auf eine Abspaltung und Zersetzung von Hydroxylamin hin.

Um die Konstitution des Bromkörpers $C_9H_7ON_2Br_5$ zu bestimmen, wurden Reduktionsversuche mittels Zinkstaub in essigsaurer Lösung vorgenommen. Dieselben ergaben jedoch so schlechte Ausbeuten, dass die wenigen Verbrennungen keinen weiteren Schluss auf den Bau des Bromproduktes gestatteten.

Praktischer Teil.

3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.



12 gr Anilinazo-acetessigester werden unter Erwärmen in 90 ccm 96 prozentigem Alkohol gelöst. Nach und nach wird unter ständigem Weitererhitzen eine Lösung von 7 gr Natriumacetat und 3,6 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ccm Wasser zugefügt. Ergibt sich, nachdem bis zum Sieden erhitzt wurde, noch keine klare Lösung, so entfernt man die Trübung durch Zusatz von wenig Alkohol. Man erhält die nun klare Flüssigkeit einige Augenblicke im Sieden und entfernt nun die Flamme. Hiebei bemerkt man, dass infolge der Reaktionswärme der Alkohol noch weiter kocht. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung gelber Kristallblättchen, und in diesem Augenblick erreicht das Weitersieden des Alkohols seinen Höhepunkt. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht. Ich erhielt 9,5 gr goldgelbe Blättchen des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons vom Schmelzpunkt 190°. Die Ausbeute betrug 91,5% der Theorie. Der Körper wurde aus 96 prozentigem Alkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 193°. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zusatz von Wasser

nur mehr ein durch Anilinazo-acetessigester stark verunreinigtes Produkt, dessen Reinigung und Weiterverarbeitung sich wegen der geringen Menge (0,5—0,6 gr) nicht mehr lohnt.

Analysen.

I. 0,1714 gr gaben 31,0 ccm N bei 17° u. 741 mm = 20,76 % N
II. 0,1268 gr „ 22,9 ccm N „ 16° „ 741 mm = 20,80 % N
III. 0,1284 gr „ 0,0550 gr H_2O = 4,79 % H 0,2776 gr CO_2 = 58,95 % C

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{10}H_9O_2N_3$	I.	II.	III.
C = 59,08 %	—	—	58,96 %
H = 4,46 %	—	—	4,79 %
N = 20,69 %	20,76 %	20,80 %	—

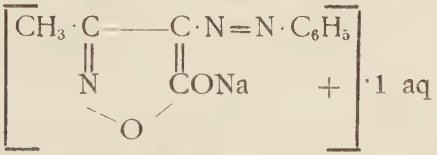
Ein Versuch, durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf den Ester bei gewöhnlicher Temperatur das Oxim zu gewinnen, führte nicht zum Ziele; denn nach einigen Tagen begannen sich die gelben Blättchen des Isoxazolons vom Schmelzpunkt 193° abzuscheiden.

Natriumsalz des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons.

2 gr des Isoxazolons werden unter Erwärmen in einer verdünnten wässerigen Lösung von 3 gr Natriumhydroxyd gelöst. Beim Erkalten scheiden sich glänzende gelbe Kristalle ab, die abgenutscht, dann mit wenig Alkohol und Aether nachgewaschen und im lufttrockenen Zustande zur Analyse verwendet wurden; denn beim Trocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verlieren die Kristalle ihren Glanz und verwittern. Die Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes wurde, da dasselbe schon bei 97° zusammensintert, in der Weise vorgenommen, dass es im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen wurde.

Analyse.

0,5607 gr lufttrockene Substanz verloren 0,0436 gr Wasser = 7,77 %. Dieser Gewichtsverlust entspricht ungefähr 1 Molekul Kristallwasser (berechnet 7,40 %). Das Natriumsalz besitzt also folgende Formel



Das lufttrockene Salz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Es beginnt bei 97° zu sintern, wird dann flüssig ohne jedoch ganz zu schmelzen und bläht sich bei weiterem Erhitzen auf. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz schmilzt bei 182—184° unter Zersetzung.

Natriumbestimmung des über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Salzes.

I. 0,3881 gr gaben 0,1231 gr Na_2SO_4 = 10,29 % Na
II. 0,2813 gr „ 0,0878 gr Na_2SO_4 = 10,12 % Na

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_8O_2N_3Na$	I.	II.
10,22 % Na	10,29 %	10,12 %.

Einwirkung von Salzsäure auf das Natriumsalz des Isoxazolons.

Da beim Umkristallisieren des Natriumsalzes gefunden worden war, dass sich dasselbe leicht in das freie Isoxazolon verwandelt, liess ich auf die Lösung des Natriumsalzes in verdünnter Natronlauge Salzsäure einwirken. Ich erhielt einen voluminösen Niederschlag, der unter Zusatz von Tierkohle aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert wurde. Es kristallisierten schöne gelbe Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 193° hatten, also das freie Isoxazolon darstellten, was auch durch die Analyse bestätigt wurde; denn hätte der Körper die am Eingange erwähnte

Formel von *Schiff*, so wären nach dieser nur 19,05 % Stickstoff zu erwarten gewesen.

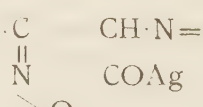
Analyse.

0,1100 g gaben 19,8 ccm N bei 14 ° und 740 mm = 20,85 % N

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$	Gefunden
N = 20,69 %	20,85 %.

Silbersalz des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons.

3 gr Isoxazolon wurden in viel siedendem 96 prozentigem Alkohol gelöst und hierzu die heisse alkoholische Lösung von 2,5 gr Silbernitrat gegeben. Es tritt sofort Trübung ein. Man erhält die Flüssigkeit noch kurze Zeit im Kochen, und filtriert dann heiss ab. Da das Silbersalz in allen gewöhnlich angewandten neutralen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, wurde es durch mehrmaliges Auskochen mit absolutem Alkohol gereinigt. Am leichtesten löst es sich in kochendem Nitrobenzol und Oxalsäureaethylester, doch tritt bei beiden, wohl infolge des nahe am Schmelz- bezw. Zersetzungspunkte liegenden Siedepunktes bald Zersetzung des Silbersalzes ein. Das Salz schmilzt bei 208—210 ° unter lebhaftem Aufbrausen, bei raschem Erhitzen sogar unter Verpuffung. Nach den Analysenergebnissen muss ihm folgende Formel zugeschrieben werden:



Analysen.

Es wurde hiezu nach obigen Angaben gereinigtes Silbersalz verwendet, das 8 Tage im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet worden war. Die von diesem Produkt erhaltenen Resultate ergaben zu wenig Stickstoff, dagegen zu viel Kohlenstoff:

I. 0,1128 gr gaben 12,8 ccm N bei 15° u. 737 mm = 13,10% N
II. 0,1724 gr „ 20,4 ccm N „ 21° „ 731 mm = 13,23% N
III. 0,1280 gr „ 14,8 ccm N „ 21° „ 738 mm = 13,04% N
IV. 0,1082 gr „ 0,0325 gr H_2O = 3,36% H 0,1557 gr CO_2 = 39,24% C
V. 0,1990 gr „ 0,0638 gr H_2O = 3,58% H 0,2858 gr CO_2 = 39,17% C

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_3Ag$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 38,70%	—	—	—	39,24%	39,17%
H = 2,60%	—	—	—	3,36%	3,58%
N = 13,56%	13,10%	13,23%	13,04%	—	—

Infolge des stets zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehaltes vermutete ich, dass das Silbersalz noch Alkohol einschliessen würde. Ich fand meine Ansicht bestätigt; denn erst nach mehrstündigem Erhitzen im Trockenschrank auf ca. 120° erhielt ich Gewichtskonstanz. Ganz frei von Alkohol scheint aber die Substanz immer noch nicht zu sein, da die Stickstoffbestimmungen sehr knappe Resultate lieferten, während Kohlenstoff noch etwas zu viel gefunden wurde.

I. 0,1364 gr gaben 16,2 ccm bei 17° u. 735 mm = 13,52% N
II. 0,1240 gr „ 14,8 ccm „ 21° „ 731 mm = 13,33% N
III. 0,1138 gr „ 13,8 ccm „ 18° „ 729 mm = 13,64% N
IV. 0,2582 gr „ 0,0698 gr H_2O = 3,02% H 0,3666 gr CO_2 = 38,72% C

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_3Ag$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C = 38,70%	—	—	—	38,72%
H = 2,60%	—	—	—	3,02%
N = 13,56%	13,52%	13,33%	13,64%	—

Schwierig war die Silberbestimmung des Salzes; denn die Versuche, den Silbergehalt durch Ueberführung in molekulares Silber zu ermitteln, scheiterten daran, dass

das Salz selbst bei äusserst vorsichtigem Erhitzen verpufft. Bei Versuchen, durch längeres Erhitzen auf ca. 180° eine langsame Zersetzung zu bewirken, erhielt ich nach mehreren Tagen zwar einen braunschwarz gefärbten Körper, der allerdings nicht mehr verpuffte, aber bei höherem Erhitzen sich rasch zersetzte. Dabei nahmen wohl die Zersetzungsprodukte noch etwas unzersetztes Salz mit; denn ich erhielt trotz aller Vorsicht bei der Ausführung nur einen Silbergehalt von 29,95% und 30,43%, während 34,84% Ag berechnet sind.

Die Silberbestimmung wurde nun derart durchgeführt, dass ich eine abgewogene Menge des Salzes im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure auf ca. 300° erhitzte und das Silber als Chlorsilber bestimmte.

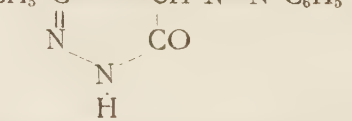
Analyse.

0,1702 gr Subst. gaben 0,0784 gr AgCl

Berechnet 34,84% Ag. Gefunden 34,67% Ag.

Das Silbersalz ist nicht beständig. Anfänglich rein gelb, wird es nach längerem Aufbewahren braungelb, wobei Zersetzung einzutreten scheint; denn nach mehrmonatlichem Liegen im Exsikkator zeigte es den Schmelzpunkt 219° unter heftiger Zersetzung.

3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon.



2 gr 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon wurden in 30 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst, mit 0,9 gr 60 prozentiger Hydrazinhydratlösung versetzt und kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt, wobei die ursprünglich rein gelbe Farbe der Flüssigkeit in rotgelb überging. Die noch heisse Lösung wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und noch einmal zum Sieden

erhitzt; gegebenen Falles werden noch einige Tropfen Eisessig bis zur Lösung der entstandenen Trübung zugefügt. Beim Erkalten schied sich jedoch kein einheitliches Produkt ab, sondern ein Gemenge von gelben und roten Kristallen. In einer Probe desselben wurden die Bestandteile mechanisch getrennt. Nach dem Umkristallisieren zeigten die gelben Kristalle den Schmelzpunkt 193°, waren also noch unverändertes Isoxazolon. Die roten Kristalle schmolzen bei 199°.

Ich änderte nun den Versuch in der Weise ab, dass ich statt der theoretisch notwendigen Menge Hydrazinhydrat die doppelte Menge zufügte und 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Die klare, rotbraune Lösung wurde wie oben behandelt und hatte über Nacht schöne gelbrote Kristalle abgeschieden. Dieselben wurden unter Zusatz von Tierkohle aus 96prozentigem Alkohol umkristallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 199°. Durch den Schmelzpunkt sowohl wie durch die Stickstoffbestimmung wurde der Körper als 3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon identifiziert.

Stickstoffbestimmung.

I. 0,1262 gr gaben 32,0 ccm N bei 19° u. 714 mm = 27,85 % N
II. 0,2014 gr „ 51,0 ccm N „ 20° „ 715 mm = 27,76 % N

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{10}N_4O$	I.	II.
N = 27,78 %	27,85 %	27,76 %

Diese Ausbeute betrug 1,6 gr = 80 % der Theorie. Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Wasser nur mehr wenig eines schmierigen Produktes erhalten.

Einwirkung von konz. Salpetersäure auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.

(1 Mol HNO_3 auf 1 Mol Isoxazolon.)

10 gr Isoxazolon wurden in 100 ccm konz. Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Dann wurde

die Lösung nach und nach mit 5 gr Salpetersäure vom spez. Gew. 1,39 (= 1 Mol) in 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Durch Kühlung mit Eiswasser wurde eine Temperaturerhöhung über 40° vermieden. Nach Zugabe der Salpetersäure liess ich die Mischung noch ungefähr eine halbe Stunde stehen und goss sie dann in dünnem Strahle in ca. 1000 ccm Wasser, das mit Eisstückchen versetzt war und durch eine Turbine in ständiger Bewegung gehalten wurde. Es schied sich eine gelbe flockige Masse ab. Die Rohausbeute betrug 11,8 gr = 97 % der Theorie des erwarteten Nitroisoxazolons. Aus 96 prozentigem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert resultierte ein Filz feiner gelber Nädelchen vom Schmelzpunkt 176-77°.

Das entstandene 3-Methyl- 4-nitranilinazo-isoxazolon löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, die beim Erhitzen in hellbraun übergeht, mit konz. Ammoniak gibt es eine gelbbraune Lösung. Konzentrierte Kalilauge (50 prozentig) löst es in der Kälte nur langsam, leicht beim Erwärmen mit schön violetter Farbe.

Verbrennungen.

I. 0,1038 gr gaben 20,4 ccm N bei 15° u. 735 mm = 22,53 % N

II. 0,0980 gr „ 19,6 ccm N „ 16° „ 734 mm = 22,82 % N

III. 0,1096 gr „ 0,0334 gr H_2O = 3,41 % H 0,1937 gr CO_2 = 48,20 % C

IV. 0,2054 gr „ 0,0648 gr H_2O = 3,53 % H 0,3638 gr CO_2 = 48,30 % C.

Berechnet für	Gefunden			
$C_{10}H_8O_4N_4$	I.	II.	III.	IV.
C = 48,37 %	—	—	48,20 %	48,30 %
H = 3,25 %	—	—	3,41 %	3,53 %
N = 22,58 %	22,53 %	22,82 %	—	—.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3-Methyl-4-nitranilinazo-isoxazolon.

1,5 gr Nitranilin-isoxazolon wurden in Eisessiglösung mit 1 gr 60 prozentiger Hydrazinhydratlösung versetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die gelbe Farbe war nach gelbrot umgeschlagen. Nach Verdünnen mit einigen Tropfen Wasser begannen sich bald gelbe Nädelchen abzuscheiden. Ausbeute 1,2 gr. Aus der Mutterlauge erhielt ich durch Verdünnen mit Wasser weitere 0,2 gr, zusammen also 1,4 gr = 92 % der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert zeigten die Nädelchen den Schmelzpunkt 264—265°. Die Analysenergebnisse stimmten auf das erwartete 3-Methyl-4-nitranilinazo-5-pyrazolon.

Analysen:

I. 0,0520 gr gaben 12,9 ccm N b. 15° u. 736 mm = 28,47 % N

II. 0,1282 gr „ 0,0446 gr H_2O = 3,89 % H 0,2275 gr CO_2 = 48,40 % C

Berechnet für $C_{10}H_9O_3N_5$	48,58 % C	3,64 % H	28,34 % N
Gefunden I.	—	—	28,48 %
II.	48,40 %	3,89 %	—.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 3-Methyl-4-nitranilinazo-isoxazolon.

1,5 gr Isoxazolon wurden in wenig heissem Eisessig gelöst. Zu der noch heissen Lösung wurden 2 gr Phenylhydrazin zugefügt. Die anfänglich gelbe Lösung wurde bald rotgelb und war nach 4stündigem Erhitzen am Rückflusskühler dunkelrot geworden. Ueber Nacht hatten sich aus der mit Wasser verdünnten Lösung rote Nädelchen abgeschieden, die den Schmelzpunkt 185° zeigten. Die Ausbeute betrug mit den noch aus der Mutterlauge gewonnenen Nädelchen 1,6 gr = 82 % der Theorie. Unter Abspaltung von Hydroxylamin hatte sich das 1-Phenyl-3-methyl-4-nitranilinazo-5-pyrazolon

gebildet, das, aus Eisessig umkristallisiert, den Schmelzpunkt 196—197° zeigte.

Analysen:

I. 0,2150 gr gaben 0,4678 gr CO_2 = 59,34% C 0,0828 gr H_2O = 4,31% H

II. 0,1424 gr „ 27,4 ccm N bei 15° u. 723 mm = 21,70% N.

III. 0,1206 gr „ 23,2 ccm N bei 16° „ 723 mm = 21,62% N.

Berechnet für			
$C_{16}H_{13}O_3N_5$	C=59,44%	H=4,03%	N=21,68%
Gefunden I.	59,34%	4,31%	—
II.	—	—	21,70%
III.	—	—	21,62%.

Durch Ueberführung des 3-Methyl-4-nitranilinazo-isoxazolons in das 1-Phenyl-3-methyl-4-nitranilinazo-5-pyrazolon wurde gleichzeitig bewiesen, dass bei der Nitrierung des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons die Nitrogruppe in den Benzolkern und zwar in die Parastellung geht; denn das durch Behandeln des 3-Methyl-4-nitranilinazo-isoxazolons mit Phenylhydrazin gewonnene 1-Phenyl-3-methyl-4-nitranilinazo-5-pyrazolon ist identisch mit dem von *Bülow* dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-4-p-nitranilinazo-5-pyrazolon, dessen Schmelzpunkt *Bülow* zuerst bei 199,5°[1]), später bei 198°[2]) angibt; letzteren Schmelzpunkt finden auch *Bouveault* und *Wahl*[3]).

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.

(2 Mole HNO_3 auf 1 Mol Isoxazolon).

5 gr 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon wurden unter schwachem Erwärmen in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und nach und nach mit 5 gr Salpetersäure (spez. Gew. 1,39) versetzt. Auch hier wurde durch Kühlung

[1]) Bülow B. 31, 3128.
[2]) „ B. 32, 205.
[3]) Bouveault und Wahl C. r. 139, 135.
C. 1904 II, 588.

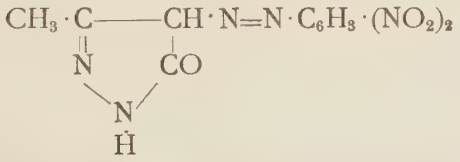
mit Eiswasser eine Erwärmung über 40° verhindert. Nach ½stündigem Stehen wurde die hellbraune Lösung wie bereits oben beschrieben behandelt. Die Ausbeute an gelbem, flockigem Dinitro-isoxazolon betrug 6,6 gr = 92% der Theorie. Unter Zusatz von Tierkohle wurde der Körper aus 96 prozentigem Alkohol umkristallisiert. Es schieden sich gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 184/85° ab. Dieselben sind in konzentriertem Ammoniak und in 50%iger Kalilauge leicht mit rotbrauner Farbe löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit hellgelber Farbe, die beim Erhitzen in braun übergeht.

Analysen:

I. 0,0844 gr gaben 18,0 ccm N bei 22° u. 739 mm = 24,00% N.
II. 0,1218 gr „ 26,3 ccm N „ 23° „ 730 mm = 23,92% N.
III. 0,1924 gr „ 0,0462 gr H_2O 0,2906 gr CO_2
= 2,66% H = 40,81% C.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{10}H_7O_6N_5$	I.	II.	III.
C = 40,95%	—	—	40,81%
H = 2,39%	—	—	2,66%
N = 23,89%	24,00%	23,92%	—.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3-Methyl-4-dinitranilinazo-isoxazolon.



1 gr Dinitro-isoxazolon wurde unter Erwärmen in wenig Eisessig gelöst und mit 1 gr 60 prozentiger Hydrazinhydratlösung versetzt. Die gelbe Lösung des Isoxazolons ging bald in rotgelb über und wurde noch 2 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Ueber Nacht hatten sich braunrote Nadeln abgeschieden, die unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig umkristallisiert wurden.

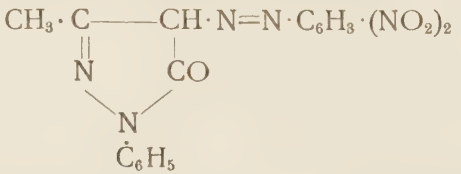
Ich erhielt nun rote Kristalle, die bei 277—278° unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute 0,89 gr = 80% der Theorie. Es hatte sich hier das 3 Methyl-4-dinitranilinazo-5-pyrazolon gebildet, wie nachstehende Analysen beweisen.

Analysen:

I. 0,1334 gr gaben 33,4 ccm N bei 17° u. 737 mm = 28,58% N.
II. 0,0944 gr „ 24,0 ccm N „ 17° „ 732 mm = 28,82% N
III. 0,2856 gr „ 0,0760 gr H_2O = 2,97% H 0,4293 gr CO_2 = 41,00% C
IV. 0,1940 gr „ 0,0525 gr H_2O = 3,03% H 0,2930 gr CO_2 = 41,19% C.

Berechnet für	Gefunden			
$C_{10}H_8O_5N_6$	I	II	III	IV
C=41,10%	—	—	41,00%	41,19%
H= 2,74%	—	—	2,97%	3,03%
N=28,76%	28,58%	28,82%	—	—.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 3-Methyl-4-dinitranilinazo-isoxazolon.



1 gr Dinitro-isoxazolon wurde unter Erwärmen in wenig Eisessig gelöst. Beim Zufügen von 1,2 gr Phenylhydrazin ging die Farbe der Lösung sofort in dunkelrot über, und schon nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler begann die Abscheidung von Nädelchen aus der nun braunrot gewordenen Flüssigkeit. Ich erhielt noch 3 Stunden in gelindem Kochen und bekam nach Erkalten schöne violettrote Nädelchen, die infolge ihrer Unlöslichkeit mit Eisessig, Alkohol und Aether ausgewaschen wurden. Ausbeute 1 gr = 80% der Theorie. Die Nädelchen sind in sämtlichen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer

löslich und nach gutem Auswaschen mit Alkohol und Eisessig zur Analyse geeignet. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300 °.

Auch hier war das Isoxazolon unter dem Einfluss des Phenylhydrazins in das betreffende 1-Phenyl-3-methyl-4-dinitranilinazo-5-pyrazolon übergegangen.

Analysen:

I. 0,1863 gr gaben 36,9 ccm N bei 17° u. 739 mm = 22,67 % N

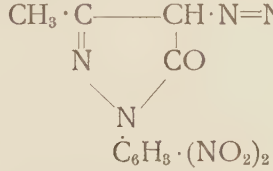
II. 0,0992 gr „ 19,8 ccm N „ 17° „ 738 mm = 22,82 % N

III. 0,2682 gr „ 0,0846 gr H_2O = 3,53 % H 0,5124 gr CO_2 = 52,11 % C

IV. 0,1844 gr „ 0,0562 gr H_2O = 3,41 % H 0,3519 gr CO_2 = 52,05 % C.

Berechnet für	Gefunden			
$C_{16}H_{12}O_5N_6$	I	II	III	IV
C=52,17 %	—	—	52,05 %	52,11 %
H= 3,26 %	—	—	3,53 %	3,41 %
N=22,83 %	22,67 %	22,82 %	—	—.

Einwirkung von 1, 3, 4-Dinitrophenylhydrazin auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.



3 gr Isoxazolon wurden in möglichst wenig heissem Eisessig gelöst und hierzu die heisse, gesättigte Eisessiglösung von 3 gr Dinitrophenylhydrazin gegeben. Nach längerem Kochen begann Kristallabscheidung, begleitet von heftigem Stossen, das trotz häufigen Wechsels der Siedestäbchen nicht beseitigt werden konnte. Nach 2stündigem Kochen wurde heiss filtriert. Ich erhielt nur 0,2 gr rotviolette Kristalle eines Körpers, der sich durch seinen Schmelzpunkt identisch erwies mit dem Einwirkungsprodukt von 1, 3, 4-Dinitrophenylhydrazin

auf Anilinazo-acetessigester, also 1-Dinitrophenyl-3-methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon war. Sein Schmelzpunkt lag bei 216/17°.

N Bestimmung.

0,0832 gr gaben 16,7 ccm N bei 17° und 729 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_5N_9$	Gefunden:
N=22,85 %	22,66 %.

3-Methyl-4-o-toluidinazo-isoxazolon.

8 gr o-Toluidinazo-acetessigester wurden unter Erwärmen in 60 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst und unter beständigem Weitererhitzen nach und nach mit einer wässerigen Lösung von 4,4 gr Natriumacetat und 2,2 gr Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Eine eventuell auftretende, auch beim Kochen nicht verschwindende Trübung wird durch Zusatz von Alkohol beseitigt. Man erhält die Lösung, die statt der ursprünglich rein gelben nunmehr eine gelbrote Farbe zeigt, noch einige Minuten vorsichtig im Kochen. Nach kurzer Zeit schon beginnen sich kanariengelbe Nadeln abzuscheiden, die bald die Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Ausbeute 5,1 gr. Aus der Mutterlauge kann man durch Erhitzen und Zugabe von Wasser bis zur beginnenden Trübung noch 1,3 gr gewinnen, so dass die Gesamtausbeute 6,4 gr = 91 % der Theorie ist. Nach dem Umkristallisieren aus 96prozentigem Alkohol zeigen die Kristalle den Schmelzpunkt 154/55°.

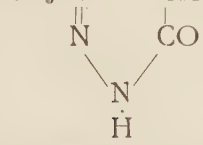
Analysen:

I. 0,0945 gr gaben 16,2 ccm N bei 14° u. 721 mm = 19,34 % N

II. 0,1202 gr „ 0,0570 gr H_2O = 5,30 % H 0,2674 gr CO_2 = 60,67 % C

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_3$	Gefunden I	Gefunden II
C=60,83 %	—	60,67 %
H= 5,07 %	—	5,30 %
N=19,35 %	19,35 %	—.

3-Methyl-4-o-toluidinazo-5-pyrazolon.



1,5 gr Isoxazolon wurden unter Erwärmen in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit 1,2 gr 60 prozentiger Hydrazinhydratlösung versetzt. Die bald rot werdende Lösung wurde am Rückflusskühler noch 4 Stunden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich rotbraune Kristalle ab. Die Ausbeute betrug 1,2 gr = 80 % der Theorie.

Nach dem Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle erhielt ich die orangefarbenen Kristalle des 3-Methyl-4-o-toluidinazo-5-pyrazolons vom Schmelzpunkt 223/24°.

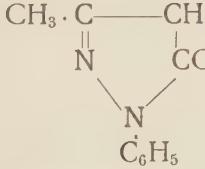
Analysen:

I. 0,1532 gr gaben 35,4 ccm N bei 19° u. 729 mm = 25,91 % N

II. 0,2196 gr „ 0,1154 gr H_2O = 5,88 % H 0,4902 gr CO_2 = 60,92 % C

Berechnet für $C_{11}H_{12}ON_4$	Gefunden I	II
C = 61,04 %	—	60,92 %
H = 5,59 %	—	5,88 %
N = 25,97 %	25,91 %	—.

1-Phenyl-3-methyl-4-o-toluidinazo-5-pyrazolon.



In möglichst wenig heissem Eisessig wurden 1,5 gr Isoxazolon gelöst und mit 1,5 gr Phenylhydrazin versetzt. Die anfangs gelbe Lösung wurde sofort nach Zugabe des Phenylhydrazins tiefrot. Nach ca. 6stündigem Kochen am Rückflusskühler wurde zur heissen, tiefdunkelroten

Lösung tropfenweise Wasser bis zur beginnenden Trübung gegeben. Eine eventuell auftretende Trübung wurde durch nochmaliges Erhitzen und Zugabe von einigen Tropfen Eisessig zum Verschwinden gebracht. Es schieden sich beim Erkalten rote Kristalle vom Schmelzpunkt 178° ab. Die Ausbeute betrug 1,3 gr = 65 % der Theorie.

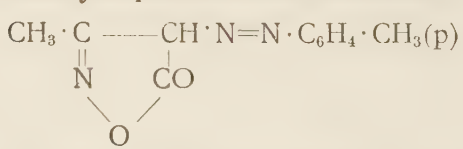
Nach Umkristallisation aus Eisessig war der Schmelzpunkt 181/82°. Es hatte sich, wie die Analysen ergaben, das betreffende Pyrazolon gebildet.

Analysen:

I. 0,1428 gr gaben 24,4 ccm N bei 20° und 729 mm = N 19,09 %
II. 0,1324 gr „ 0,0682 gr H_2O = 5,76 % H 0,3400 gr CO_2 = 70,03 % C
III. 0,0952 gr „ 16,2 ccm N bei 21° u. 737 mm = 19,16 % N

Berechnet für	Gefunden		
$C_{17}H_{16}ON_4$	I	II	III
C = 69,86 %	—	70,03 %	—
H = 5,48 %	—	5,76 %	—
N = 19,18 %	19,09 %	—	19,16 %

3-Methyl-4-p-toluidinazo-isoxazolon.



12 gr p-Toluidinazo-acetessigester wurden unter Erwärmen in 100 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst. Unter beständiger Wärmezufuhr wurde die Lösung nach und nach versetzt mit der konzentriert wässerigen Lösung von 6,5 gr Natriumacetat und 3,3 gr Hydroxylaminchlorhydrat. Nach kurzem Kochen schieden sich beim Erkalten feine gelbe Nädelchen ab, die in kurzer Zeit die Flüssigkeit erstarren liessen. Die Ausbeute betrug 9,5 gr. Aus der Mutterlauge konnten durch Wasserzusatz noch mal 0,5 gr gewonnen werden, so dass die Gesamt-

ausbeute 10 gr = 95 % der Theorie war. Nach dem Umkristallisieren aus 96prozentigem Alkohol war der Schmelzpunkt 203°.

Analysen:

I. 0,1038 gr gaben 17,8 ccm N bei 17° u. 730 mm = 19,39 % N
II. 0,2430 gr „ 0,1118 gr H_2O = 5,15 % H 0,5398 gr CO_2 = 60,58 % C

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11}H_{11}O_2N_3$	I.	II.
C = 60,83 %	—	60,58 %
H = 5,07 %	—	5,15 %
N = 19,35 %	19,39 %	—.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3-Methyl-4-p-toluidinazo-isoxazolon.

2 gr Isoxazolon wurden in heisser, konzentrierter Eisessiglösung mit 1,5 gr 60 prozentigem Hydrazinhydrat versetzt. Die anfänglich gelbe Lösung ging nach kurzem Kochen am Rückflusskühler in rot über und war nach 6 Stunden dunkelrot geworden. Schon während des Kochens hatte eine Kristallabscheidung begonnen. Beim Stehen über Nacht waren 1,3 gr bräunlicher Kristalle auskristallisiert. Dieselben zeigten nach dem Umkristallisieren gelbrote Farbe und den Schmelzpunkt 195/96°, waren also, wie die Analysen ergaben, 3-Methyl-4-p-toluidinazo-5-pyrazolon. Die Ausbeute betrug 65 % der Theorie.

Analysen:

I. 0,0942 gr gaben 22,2 ccm N bei 23° u. 729 mm = 26,07 % N
II. 0,1722 gr „ 0,0911 gr H_2O = 5,92 % H 0,3856 gr CO_2 = 60,99 % C

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11}H_{12}ON_4$	I.	II.
C = 61,04 %	—	60,99 %
H = 5,59 %	—	5,92 %
N = 25,97 %	26,07 %	—.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 3-Methyl-4-p-toluidinazo-isoxazolon.

2 gr Phenylhydrazin wurden zur heissen, konzentrierten Lösung von 2 gr Isoxazolon in Eisessig gegeben. Nach kurzem Erhitzen ging die gelbe Farbe der Isoxazolonlösung in rot über und war nach 6stündigem Erwärmen am Rückflusskühler braun geworden. Die klare Lösung wurde etwas mit Wasser verdünnt und schied beim Erkalten braune Kristalle ab. Die Ausbeute betrug 1,4 gr = 52 % der Theorie. Nach Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich die roten Kristalle des 1-Phenyl-3-methyl-4-p-toluidinazo-5-pyrazolons vom Schmelzpunkt 137°.

Analysen:

I. 0,0992 gr gaben 17,2 ccm N bei 18° u. 720 mm = 19,29 % N.
II. 0,2082 gr „ 0,1062 gr H_2O = 5,71 % H 0,5322 gr CO_2 = 69,71 % C.

Berechnet für $C_{17}H_{16}ON_4$	Gefunden I	II
C = 69,86 %	—	69,71 %
H = 5,48 %	—	5,71 %
N = 19,18 %	19,27 %	—

3-Methyl-4-m-xylidinazo-isoxazolon.

8 gr m-Xylidinazo-acetessigester wurden in der üblichen Weise versetzt mit der konzentriert wässerigen Lösung von 2,2 gr Hydroxylaminchlorhydrat mit 4,4 gr Natriumacetat. Die ursprünglich gelbe Farbe des Esters ging nach kurzem Aufsieden in rotgelb über. Nach einigem Stehen war die Flüssigkeit infolge massenhaften Ausscheidens von gelbroten Nadeln vollständig erstarrt. Als die Reaktionsmasse ganz erkaltet war, wurde abgenutscht und getrocknet. Die Ausbeute betrug 6,6 gr = 93,5 % der Theorie.

Durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser erhält man nur wenig eines unreinen Produktes, das in Anbetracht der geringen Menge und der schon erhaltenen

guten Ausbeute nicht weiter verarbeitet wurde. Die Nadeln hatten den Schmelzpunkt 120—121°. Nach dem Umkristallisieren aus 96prozentigem Alkohol zeigen sie gelbe Farbe. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 124--125°.

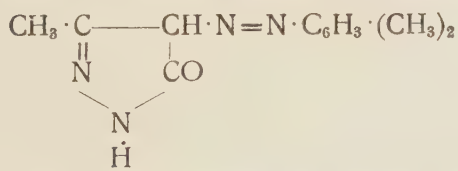
Eigenschaften. Das 3-Methyl-4-m-xylidinazo-isoxazolon ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz von einigen Tropfen Dichromatlösung in braun übergeht; in Natronlauge löst es sich in der Kälte schwer; beim Erhitzen fällt sofort gelbes Natriumsalz aus, das auf Wasserzusatz leicht in Lösung geht.

Analysen:

I. 0,1304 gr gaben 21,0 ccm N bei 17° u. 735 mm = 18,33 % N.
II. 0,1536 gr „ 25,2 ccm N „ 19° „ 724 mm = 18,27 % N.
III. 0,2782 gr „ 0,1446 gr H_2O = 5,81 % H 0,6334 gr CO_2 = 62,10 % C.
IV. 0,1886 gr „ 0,0954 gr H_2O = 5,66 % H 0,4300 gr CO_2 = 62,18 % C.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_2N_3$		18,18 % N	5,63 % H	62,34 % C
Gefunden:	I.	18,33 %	—	—
	II.	18,27 %	—	—
	III.	—	5,81 %	62,10 %
	IV.	—	5,66 %	62,18 %

3-Methyl-4-m-xylidinazo-5-pyrazolon.



3 gr Isoxazolon wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 2 gr 60prozentiger Hydrazinhydratlösung 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten schieden sich 1,7 gr rotgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 186° ab.

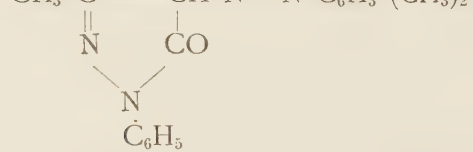
Aus der mit Wasser verdünnten Mutterlauge erhielt ich nochmal 1 gr rotgelber Nadeln, zusammen also 2,7 gr = 90 % der theoretischen Ausbeute. Durch Umkristallisieren unter Zugabe von Tierkohle wurden die gelben, seidenglänzenden Nadeln des 3-Methyl-4-m-xylidinazo-5-pyrazolons vom Schmelzpunkt 190—191° erhalten.

Analysen:

I. 0,0947 gr gaben 20,2 ccm N bei 16° u. 735 mm = 24,37 % N
II. 0,1844 gr „ 0,1047 gr H_2O = 6,35 % H 0,4218 gr CO_2 = 62,38 % C.

Berechnet für $C_{12}H_{14}ON_4$	Gefunden I	Gefunden II
C = 62,54 %	—	62,38 %
H = 6,12 %	—	6,35 %
N = 24,38 %	24,37 %	—

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 3-Methyl-4-m-xylidinazo-isoxazolon.



2 gr Isoxazolon wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 1 gr Phenylhydrazin versetzt und 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs gelbrote Farbe ging in braunrot über. Nach Zugabe von etwas Wasser schieden sich Kristalle ab, die nach vollständigem Erkalten abgesaugt und aus 96-prozentigem Alkohol umkristallisiert wurden. Da dieselben einen unscharfen Schmelzpunkt zeigten, untersuchte ich sie mit dem Mikroskop und fand, dass sie ein Gemenge von gelben und roten Kristallbündelchen darstellten. Erstere zeigten, von den letzteren mechanisch getrennt, den Schmelzpunkt 127°, waren also noch unverändertes Isoxazolon (Schmelzpunkt 122—123°).

Der Versuch wurde nun derart wiederholt, dass die doppelte Menge Phenylhydrazin zugegeben und das Erhitzen am Rückflusskühler 4 Stunden fortgesetzt wurde. Ich erhielt nun rotbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 163°.

Nach Umkristallisieren aus 96prozentigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle schieden sich rotgelbe Blättchen und heller gefärbte Nädelchen ab, die beide den Schmelzpunkt 167° zeigten, und die beide das 1-Phenyl-3-methyl-4-m-xylidinazo-5-pyrazolon darstellen, wie aus nachfolgenden Analysen ersichtlich ist. Es scheidet sich dieser Körper nämlich aus konzentrierter Lösung in Form von Blättchen, aus verdünnter in Form feiner Nädelchen ab. Erstere wurden in so geringer Menge erhalten, dass nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden konnte.

Die Ausbeute betrug 2,0 gr = 77 % der Theorie.

N Bestimmung der Blättchen:

0,0312 gr gaben 5,1 ccm N bei 21° und 739 mm

Berechnet für	Gefunden
$C_{18}H_{18}ON_4$	
N = 18,30 %	18,45 % N

Analysen der Nädelchen:

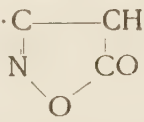
I. 0,1240 gr gaben 20,2 ccm N bei 20° u. 739 mm = 18,45 % N

II. 0,0844 gr „ 13,8 ccm N „ 21° „ 739 mm = 18,46 % N

III. 0,1458 gr „ 0,0786 gr H_2O = 6,03 % H; 0,3776 gr CO_2 = 70,64 % C.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{18}H_{18}ON_4$	I	II	III
C = 70,59	—	—	70,64
H = 5,88	—	—	6,03
N = 18,30	18,45	18,46	—

3 Methyl-4-α-naphtylaminazo-isoxazolon.



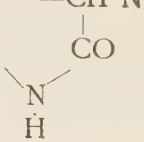
8 gr α-Naphtylaminazo-acetessigester wurden in 90 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst. Zur siedenden Lösung wurde nach und nach die konzentriert wässerige Lösung von 2 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 4 gr Natriumacetat zugegeben und die Flüssigkeit kurze Zeit im Sieden erhalten. Bald schieden sich rotbraune Kristalle ab, welche die Flüssigkeit zum Erstarren brachten. Dieselben wurden aus 96prozentigem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ich erhielt so ziegelrote Blättchen des 3-Methyl-4-α-naphtylaminazo-isoxazolons vom Schmelzpunkt 172—173°. Die Ausbeute betrug 6,2 gr = 88 % der Theorie.

Analysen:

I. 0,1126 gr gaben 16,8 ccm N bei 17° u. 723 mm = 16,71 % N
II. 0,2614 gr „ 0,1045 gr H_2O = 4,47 % H 0,6347 gr CO_2 = 66,22 % C

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{11}N_3O_2$	I	II
C = 66,40 %	—	66,22 %
H = 4,35 %	—	4,47 %
N = 16,60 %	16,71 %	—

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3-Methyl-4-α-naphtylaminazo-isoxazolon.



1,8 gr Isoxazolon wurden in Eisessiglösung mit 1,4 gr 60-prozentiger Hydrazinhydratlösung 6 Stunden am

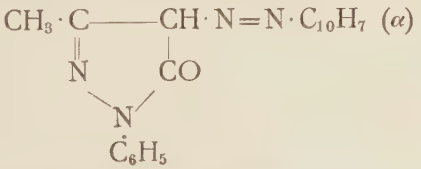
Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Nach dieser Zeit war die rote Lösung des Isoxazolons braunrot geworden. Die noch heisse Flüssigkeit wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, nochmal aufgekocht und über Nacht stehen gelassen. Es hatten sich dann rote Kristalle abgeschieden vom Schmelzpunkt 245°. Ausbeute 1,5 gr = 83 % der Theorie. Aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig umkristallisiert war der Schmelzpunkt 247°, also der des 3-Methyl-4-α-naphtylaminazo-5-pyrazolons.

Analysen:

I. 0,2018 gr gaben 40,4 ccm N bei 19° u. 724 mm = 22,30 % N
II. 0,0968 gr „ 19,4 ccm N „ 17° „ 715 mm = 22,19 % N
III. 0,2230 gr „ 0,1010 gr H_2O = 5,07 % H 0,5462 gr CO_2 = 66,80 % C

Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_4$	Gefunden I	II	III
H = 4,79 %	—	—	5,07 %
N = 22,26 %	22,30 %	22,19 %	—
C = 66,60 %	—	—	66,80 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 3-Methyl-4-α-naphtylaminazo-isoxazolon.



1,8 gr α-Naphtylaminazo-isoxazolon wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 1,8 gr Phenylhydrazin versetzt. Die Flüssigkeit begann sich sofort zu trüben, und in kurzer Zeit war der Inhalt des Kolbens zu einem Kristallbrei erstarrt. Unter Zusatz von viel Eisessig trat nach längerem Kochen wieder Lösung ein. Nach Verdünnen mit Wasser begann bald Ausscheidung feiner roter

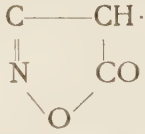
Nädelchen; dieselben wurden aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig umkristallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 202—203°. Die Ausbeute betrug 1,9 gr = 83 % der Theorie.

Analysen:

I. 0,3108 gr gaben 0,8344 gr CO_2 = 73,22 % C 0,1430 gr H_2O = 5,15 % H
II. 0,1765 gr „ 26,7 ccm N bei 19° u. 734 mm = 17,08 % N

Berechnet für	Gefunden	
$C_{20}H_{16}ON_4$	I	II
C = 73,18 %	73,22 %	—
H = 4,88 %	5,15 %	—
N = 17,08 %	—	17,08 %

3-Methyl-4-β-naphtylaminazo-isoxazolon.



Die Herstellung erfolgte analog den übrigen Isoxazolonen und zwar in folgenden Mengeverhältnissen:
10,0 gr β-Naphtylaminazo-acetessigester in 100 ccm Alkohol,
2,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat und
5,0 gr Natriumacetat.

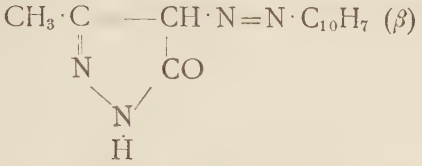
Die Ausbeute betrug 7,3 gr, aus der Mutterlauge nochmal 0,7 gr, zusammen 8 gr = 90 % der Theorie. Das Rohprodukt zeigt, übereinstimmend mit den *Schiff*'schen Angaben, rote Farbe. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man jedoch gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 201—202°.

Analysen:

I. 0,1834 gr gaben 27,6 ccm N bei 18° u. 723 mm = 16,79 % N
II. 0,2844 gr „ 0,1228 gr H_2O = 4,61 % H 0,6901 gr CO_2 = 66,18 % C

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{11}O_2N_3$	I	II
C = 66,40 %	—	66,18 %
H = 4,35 %	—	4,61 %
N = 16,60 %	16,79 %	—

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 3-Methyl-4-β-naphtylaminazo-isoxazolon.



Schwieriger als bei den anderen Isoxazolonen erfolgte hier die Einwirkung des Hydrazinhydrats; denn nach ungefähr 6stündigem Kochen von 2 gr Isoxazolon mit 1,4 gr 60-prozentiger Hydrazinlösung in Eisessig wurde ein Gemenge gelber und roter Kristalle erhalten. Erst bei Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Hydrazinhydrat (4 gr Isoxazolon und 4 gr 60-prozentiges Hydrazin) gelang es, nach 10stündigem Kochen in Eisessiglösung einen einheitlichen Körper zu erhalten, und zwar 3,4 gr eines roten Pulvers, das aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle schlecht ausgebildete gelbe Kristalle des 3-Methyl-4-β-naphtylaminazo-5-pyrazolons vom Schmelzpunkt 237 bis 238° ergab.

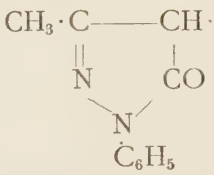
Analysen:

I. 0,1606 gr gaben 0,3916 gr CO_2 = 66,50 % C 0,0687 gr H_2O = 4,79 % H

II. 0,1270 gr „ 24,6 ccm N bei 15° u. 740 mm = 22,35 % N

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{12}ON_4$	I	II
C = 66,60 %	66,50 %	—
H = 4,79 %	4,79 %	—
N = 22,26 %	—	22,35 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 3-Methyl-4-β-naphtylaminazo-isoxazolon.



Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin erfolgte äusserst träge. Nach 6stündigem Kochen von 2 gr Isoxazolon mit 2 gr Phenylhydrazin erhielt ich ein Gemenge gelber und roter Kristalle, die durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff getrennt wurden. Die gelben Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 199°; nach nochmaligem Umkristallisieren schmolzen sie bei 201°, waren also unverändertes Isoxazolon. Die roten Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 184—185°. Eine vollständige Umsetzung trat erst unter folgenden Bedingungen ein: 3,6 gr Isoxazolon wurden in Eisessiglösung mit 8 gr Phenylhydrazin 26 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach Erkalten schieden sich 3,2 gr rote Nadeln aus; die Mutterlauge lieferte durch Wasserzusatz nochmal 0,7 gr. Die Gesamtausbeute betrug also 3,9 gr = 84 % der Theorie. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurden rote Nädelchen von 1-Phenyl-3-methyl-4-β-naphtylaminazo-5-pyrazolon vom Schmelzpunkt 186—187° erhalten.

Analysen:

I. 0,1780 gr gaben 0,4755 gr CO_2 = 72,86 % C; 0,0824 gr H_2O = 5,18 % H

II. 0,1646 gr „ 24,4 ccm N bei 15° u. 740 mm = 17,11 % N

III. 0,1118 gr „ 16,6 ccm N „ 15° „ 740 mm = 17,14 % N

Berechnet für $C_{20}H_{16}ON_4$	Gefunden I	II	III
C = 73,18 %	72,86 %	—	—
H = 4,88 %	5,18 %	—	—
N = 17,08 %	—	17,11 %	17,14 %

Einfacher und rascher erfolgt die Umwandlung des Isoxazolons in das Pyrazolon, wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet. Gibt man zu 1 gr Isoxazolon 1 gr Phenylhydrazin und erwärmt etwas, so tritt bald Reaktion ein. Das überschüssige Phenylhydrazin wird mit 50-prozentiger Essigsäure entfernt, der Rückstand unter Zugabe von Tierkohle aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält dann rote Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187°.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Anthranilsäureazo-acetessigester.

Die Einwirkung fand unter den bereits bekannten Bedingungen bei folgenden Mengenverhältnissen statt:

8 gr Anthranilsäureazo-acetessigester in 80 ccm Alkohol,
2 gr Hydroxylaminchlorhydrat,
4 gr Natriumacetat.

Die Ausbeute betrug 6,1 gr, aus der Mutterlauge 1,7 gr, zusammen also 7,8 gr eines gelben Pulvers. Auch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol lieferte keine Kristalle. Ich erhielt immer wieder gelbes, pulveriges Oxim vom Schmelzpunkt 207—208°.

Wie aus untenstehenden Analysen ersichtlich, war nicht das Isoxazolon, sondern das Oxim entstanden.

Analysen:

I. 0,1542 gr gaben 20,2 ccm N bei 21° u. 726 mm = 14,53 % N
II. 0,2200 gr „ 0,1010 gr H_2O = 5,14 % H 0,4294 gr CO_2 = 53,23 % C

Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3O_5$	Gefunden I	Gefunden II
C = 53,24 %	—	53,23 %
H = 5,12 %	—	5,14 %
N = 14,33 %	14,53 %	—

Das Oxim geht sehr leicht in das Isoxazolon über. Löst man ersteres nämlich in heissem Eisessig und kocht kurze Zeit, so scheidet sich bald das schwerer lösliche Isoxazolon ab. Letzteres kristallisiert im Gegensatz zum Oxim in schön ausgebildeten gelben Kristallen vom Schmelzpunkt 232°.

Analysen:

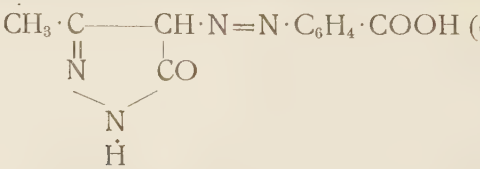
I. 0,2544 gr gaben 0,4967 gr CO_2 = 53,25 % C 0,0856 gr H_2O = 3,76 % H

II. 0,1556 gr „ 23,8 ccm N bei 19° u. 719 mm = 16,92 % N

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11}H_9O_4N_3$	I	II
C = 53,44 %	53,25 %	—
H = 3,64 %	3,76 %	—
N = 17,00 %	—	16,92 %

Ein Versuch, das Isoxazolon mit Kalilauge zu titrieren unter Benützung von Phenolphtaleïn als Indikator misslang, da ein scharfer Farbenumschlag ausblieb. Nach Zusatz der zur Neutralisation der COOH-Gruppe nötigen Menge Kalilauge ging die gelbe Farbe langsam in rotgelb über; bei weiterem Zufügen von Kalilauge wurde die Flüssigkeit nach und nach rotbraun.

3-Methyl-4-anthranilsäureazo-5-pyrazolon.



3 gr Anthranilsäureoxim wurden in Eisessiglösung mit 1,5 gr 60prozentiger Hydrazinhydratlösung 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach kurzer Zeit schon begann eine Kristallabscheidung, die sich immer intensiver gestaltete. Ich erhielt 2,3 gr rotgelber Kristalle, die aus Eisessig umkristallisiert wurden und dann gelbe Farbe zeigten. Der Schmelzpunkt derselben lag über 280°.

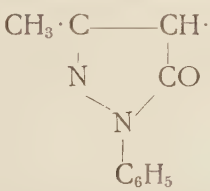
Nach seinen Eigenschaften sowie den Analysen war es 3-Methyl-4-anthranilsäureazo-5-pyrazolon. Die Ausbeute betrug 77 % der Theorie.

Analysen:

I. 0,1340 gr gaben 27,4 ccm N bei 17° u. 720 mm = 22,80 % N
II. 0,1808 gr „ 0,3541 gr CO_2 0,0689 gr H_2O
= 53,42 % C = 4,32 % H

Berechnet für	Gefunden	
$C_{11}H_{10}O_3N_4$	I	II
C=53,66 %	—	53,42 %
H= 4,07 %	—	4,32 %
N=22,77 %	22,80 %	—.

1-Phenyl-3-methyl-4-anthranilsäureazo-5-pyrazolon.



Zur heissen Eisessiglösung von 3 gr Anthranilsäureazo-isoxazolon wurden 2 gr Phenylhydrazin gegeben. Es trat sofort Rotfärbung ein, und schon nach kurzem Kochen begann sich die Flüssigkeit zu trüben. Nach 6 stündigem Erhitzen am Rückflusskühler wurden die Kristalle abgesaugt. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser erhielt ich nochmal eine geringe Menge von Kristallen, zusammen 2,1 gr = 53 % der Theorie. Dieselben wurden aus Eisessig umkristallisiert. Es wurden so rote Nädelchen erhalten, die den Schmelzpunkt 269—270° zeigten. Nach den Analysenergebnissen hatte sich das 1-Phenyl-3-methyl-4-anthranilsäureazo-5-pyrazolon gebildet.

Analysen:

I. 0,1194 gr gaben 18,6 ccm N bei 17° u. 722 mm = 17,42 % N.
II. 0,2672 gr „ 0,6182 gr CO_2 0,1104 gr H_2O
= 63,10 % C = 4,62 % H.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{17}H_{14}O_3N_4$	I	II
C = 63,36 %	—	63,10 %
H = 4,32 %	—	4,62 %
N = 17,39 %	17,42 %	—

Nitrierung des Anthranilsäureazo-acetessigesters.

1 gr Ester wurde mit 10 ccm konz. HNO_3 (spez. Gew. 1,37) versetzt. Der gelbe Ester löste sich nach 7—8 Minuten zu einer klaren, rotbraunen Flüssigkeit. Die Temperatur stieg in dieser Zeit von 18° auf ungefähr 35°. Ein Höhersteigen der Temperatur, das nur selten beobachtet wurde, ward durch Kühlung mit Eiswasser beseitigt. Die Lösung wurde nun in ca 150 ccm Wasser gegossen. Es schied sich sofort ein voluminöser Niederschlag ab. Derselbe wurde aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Ich erhielt so einen Filz feinster Nädelchen, die den Schmelzpunkt 188—189° zeigten. Die Rohausbeute betrug ungefähr 0,6 gr = 51 % der Theorie.

Der Nitroanthranilsäureazo-acetessigester ist leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Eisessig, Aceton, Essigaether und Chloroform, schwerer löslich in Benzol, Toluol, Xylol und Aether, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn.

Bei dieser Art der Nitrierung scheint sich ein Teil des angewandten Esters zersetzt zu haben; denn beim Abkühlen der Mutterlauge schied sich ein braungelber, flockiger Niederschlag ab, der beim Absaugen als braunes Oel durchs Filter ging. Dasselbe war bei gewöhnlicher Temperatur nicht kristallisiert zu erhalten.

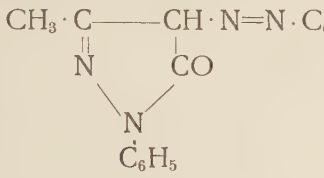
Analysen:

I. 0,0828 gr gaben 9,6 ccm N bei 19° u. 740 mm = 13,20 % N.
II. 0,1132 gr „ 13,0 ccm N „ 19° „ 741 mm = 13,09 % N.
III. 0,1834 gr „ 0,0695 gr H_2O = 4,24 % H 0,3240 gr CO_2 = 48,18 % C.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{13}H_{13}O_7N_3$	I.	II.	III.
C=48,27 %	—	—	48,18 %
H= 4,06 %	—	—	4,24 %
N=13,01 %	13,20 %	13,09 %	—.

Die Ausbeute an Nitroester liess sich durch folgendes Verfahren verbessern: 7 gr Ester wurden in 35 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 2,7 gr HNO_3 (spez. Gew. 1,37) nitriert. Die Rohausbeute betrug nun 5,5 gr = 70,0 % der Theorie.

1-Phenyl-3-methyl-4-nitroanthranilsäureazo-5-pyrazolon.



1,7 gr Nitroanthranilsäureazo-acetessigester wurden in 200 ccm Eisessig gelöst, erwärmt und dann mit 0,6 gr Phenylhydrazin versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort rotbraun. Nach kurzem Stehen begannen schöne, violettrote Nadeln mit Metallschimmer sich abzuscheiden. Dieselben wurden aus Eisessig umkristallisiert und waren bei 285° noch nicht geschmolzen. Es hatte sich, wie die Analysen ergaben, das 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroanthranilsäureazo-5-pyrazolon gebildet.

Analysen:

I. 0,1596 gr gaben 27,2 ccm N bei 20° u. 730 mm = 19,07 % N
II. 0,2295 gr „ 0,0727 gr H_2O = 3,54 % H 0,4685 gr CO_2 = 55,68 % C

Berechnet für	Gefunden	
$C_{17}H_{13}O_5N_5$	I	II
C = 55,54 %	—	55,68 %
H = 3,57 %	—	3,54 %
N = 19,11 %	19,07 %	—

Nitroanthranilsäureazo-acetessigesteroxim.

$$CH_3 \cdot C(=N \cdot OH) - CH(COOC_2H_5) \cdot N=N \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot COOH \text{ (o)}$$

2 gr Nitroester wurden in alkoholischer Lösung mit 0,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 0,7 gr Natriumacetat versetzt. Nach kurzer Zeit entstand ein gelber Niederschlag, der durch Einengen der Flüssigkeit am Wasserbad noch vermehrt wurde. Ausbeute 1,7 gr. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 222°.

Nach den Analysenergebnissen war das Oxim des Nitroanthranilsäureazo-acetessigesters entstanden.

Analysen:

I. 0,1170 gr gaben 16,8 ccm N bei 15° u. 742 mm = 16,62 % N
II. 0,1032 gr „ 14,9 ccm N „ 15° „ 741 mm = 16,69 % N
III. 0,1416 gr „ 0,0546 gr H_2O = 4,31 % H 0,2384 gr CO_2 = 45,92 % C

Berechnet für das Oxim	Gefunden		
$C_{13}H_{14}O_7N_4$	I	II	III
C = 46,12 %	—	—	45,92 %
H = 4,17 %	—	—	4,31 %
N = 16,60 %	16,62 %	16,69 %	—

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitroanthranilsäureazo-acetessigesteroxim.

2 gr Oxim wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 1,4 gr Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Kochen begann eine Kristallabscheidung, die allmählich intensiver wurde. Die Flüssigkeit wurde 4 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten und dann nach Erkalten abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 73 % der Theorie.

Die erhaltenen Kristalle zeigten sich völlig identisch mit denen, die erhalten worden waren durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitroanthranilsäureazo-acetessigester, stellten also das 1-Phenyl-3-methyl-4-nitroanthranilsäureazo-5-pyrazolon dar.

Analyse:

0,1432 gr gaben 24,6 ccm N bei 18° u. 721 mm = 19,12 % N

Berechnet für

$C_{17}H_{13}O_5N_5$ N = 19,11 %

Gefunden N = 19,12 %.

Einwirkung von Oxalylhydrazid auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.

3 gr Anilinazo-isoxazolon wurden in Eisessiglösung 12 Stunden lang mit 1,8 gr Oxalhydrazid am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich 4,2 gr eines gelb gefärbten Körpers abgeschieden. Da derselbe nur teilweise in Eisessig löslich war, wurde die Gesamtmenge mehreremale mit Eisessig ausgekocht. Aus den ersten konzentrierten Lösungen schieden sich gelbe Blättchen ab vom Schmelzpunkt 190°. Dieselben wurden nochmal aus Alkohol umkristallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 193°, waren also unverändertes Isoxazolon. Als in Eisessig unlöslicher Rückstand verblieb mir in geringer Menge ein weissgelber, amorpher Körper. Derselbe löste sich nur in verdünnter heisser Salzsäure und fiel aus dieser Lösung auf Zusatz von Ammoniak in voluminöser, an Aluminiumhydroxyd erinnernder Form wieder aus. Er bildete weissgraue Flocken, die ausserordentlich schwer zu filtrieren waren und nach dem Trocknen graubraun wurden. Ihr Schmelzpunkt lag über 280°.

Dieselben sind nicht identisch mit *Bülow-Lobeck*'s

Eine weitere Untersuchung des Körpers unterblieb wegen der äusserst geringen Ausbeute und der Schwierigkeit, ihn rein zu erhalten.

Einwirkung von Malonyldihydrazid auf Anilinazo-isoxazolon.

4 gr Anilinazo-isoxazolon wurden in Eisessiglösung mit 1,5 gr Malonyldihydrazid 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein gelber Körper ab, der aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 193° zeigte. Wie auch die Analyse ergab, war es unverändertes Isoxazolon.

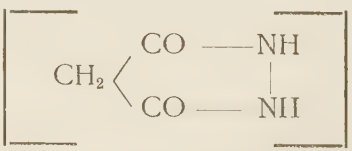
Analyse:

0,1464 gr gaben 26,5 ccm N bei 16° und 735 mm = 20,68 % N
Berechnet für Isoxazolon 20,69 % N

Der Versuch wurde, da er nicht zum gewünschten Ziele führte, folgendermassen wiederholt:

3 gr Isoxazolon wurden mit 2 gr Malonylhydrazid in Eisessig gelöst und 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach längerem Kochen begann sich die Lösung zu trüben. Ich erhielt durch Verdünnen mit Wasser 3,8 gr eines rotgelben Körpers. Derselbe wurde 2 Tage im Soxtleth mit 96prozentigem Alkohol ausgezogen. Aus der Alkohollösung erhielt ich unverändertes Isoxazolon vom Schmelzpunkt 193°. Der in Alkohol unlösliche Rückstand, ca 1 gr, wurde, da er in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war, in Natronlauge aufgenommen und mit Essigsäure wieder gefällt. Nach mehrmaliger solcher Behandlung zeigte er den Schmelzpunkt 265° unter Aufblähen.

Nach liebenswürdiger Mitteilung meines Kollegen *Bozenhardt* ist dieser Körper ein Polymeres des cyklischen Malonylhydrazides



das bei längerem Kochen von Malonylhydrazid mit Eisessig entsteht.

Die gefertigten Analysen stimmen zwar sehr schlecht, doch ist nach den Angaben von Kollegen *Bozenhardt* das einmal verunreinigte cyklische Malonylhydrazid sehr schwer zu reinigen, da das Alkalisalz trotz vielen Auswaschens nicht ganz entfernt werden kann. Der Schmelzpunkt simmt mit dem *Bozenhardt*'schen Produkte überein.

Analysen:

I. 0,1058 gr gaben 24,2 ccm N bei 17 ° u. 739 mm = 26,18 % N
II. 0,0842 gr „ 19,4 ccm N „ 21 ° „ 732 mm = 25,80 % N
III. 0,0676 gr „ 0,0358 gr H_2O = 5,92 % H 0,0902 gr CO_2 = 36,39 % C

Berechnet für $C_3H_4O_2N_2$	Gefunden I	II	III
C = 36,00 %	—	—	36,39 %
H = 4,00 %	—	—	5,92 %
N = 28,00 %	26,18 %	25,80 %	—

Einwirkung von Benzhydrazid auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.

3 gr Isoxazolon wurden in Eisessig gelöst und mit 2 gr Benzhydrazid 9 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit war dunkelbraunrot geworden. Nach Verdünnen mit etwas Wasser schieden sich dunkelbraune Kristalle ab vom Schmelzpunkt 158 °. Dieselben wurden unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es ergaben sich so feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 165 °, jedoch in so geringer Menge, dass weitere Untersuchungen unterbleiben mussten.

Einwirkung von Brom auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.

10 gr Isoxazolon wurden in 150 ccm Eisessig gelöst. Zur heissen Lösung wurde in kleinen Mengen die Lösung von 40 gr Brom in 50 ccm Eisessig gegeben. Bei jedesmaliger Zugabe von Bromlösung trat heftige Reaktion ein, die sich durch starke Entwickelung von Bromwasser-

stoff und kurzes Sieden der Lösung bemerkbar machte. Nach Zufügen der gesamten Brommenge wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Um diese Zeit begann die Abscheidung von gelben Kristallen, die nach Erkalten die ganze Flüssigkeit erstarren liessen. Der Kristallbrei wurde an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, mit wenig Alkohol und dann mit viel Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 17,2 gr. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser wurden nochmal 5,4 gr erhalten, so dass die Gesamtausbeute 22,6 gr betrug. Der nach Umkristallisieren aus Eisessig erhaltene Körper stellte einen Kristallfilz feiner gelber Nädelchen dar. Dieselben schmolzen bei 139—140°. Beim Zerreiben im Mörser wurden sie stark elektrisch. Da der Körper sehr leicht ist, wurde die zur Verbrennung nötige Substanzmenge direkt im Schüttelrohr abgewogen.

Als Nebenprodukt entstand Ammoniumbromid, das identifiziert wurde durch sein Verhalten gegen konzentrierte Kalilauge, wobei sich Ammoniak entwickelte, gegen Silbernitrat, wobei Bromsilber ausfiel, schwer löslich in Ammoniak. Mit konzentrierter Schwefelsäure trat Bromwasserstoffentwickelung ein.

Analysen:

I. 0,2532 gr gaben 11,4 ccm N bei 17° u. 726 mm = 5,06 % N

II. 0,3269 gr „ 14,8 ccm N „ 17° „ 727 mm = 5,09 % N

III. 0,3411 gr „ 0,5716 gr AgBr = 71,31 % Br

IV. 0,3509 gr „ 0,5888 gr AgBr = 71,36 % Br

V. 0,2670 gr „ 0,0316 gr H_2O = 1,32 % H; 0,1908 gr CO_2 = 19,48 % C

VI. 0,2480 gr „ 0,0306 gr H_2O = 1,38 % H; 0,1753 gr CO_2 = 19,28 % C

VII. 0,3214 gr „ 0,0384 gr H_2O = 1,34 % H; 0,2304 gr CO_2 = 19,55 % C

Molekulargewichtsbestimmungen
mittels der Gefrierpunktsmethode.

Lösungsmittel Benzol.

I. 0,1073 gr Subst. in 16,15 gr Benzol $\Delta = 0{,}063^0$ M = 538
$\Delta = 0{,}064^0$ M = 530
II. 0,2171 gr „ „ 16,15 gr „ $\Delta = 0{,}126^0$ M = 544
$\Delta = 0{,}131^0$ M = 523
III. 0,1042 gr „ „ 19,70 gr „ $\Delta = 0{,}051^0$ M = 529

Analysenresultate sowie Molekulargewichtsbestimmungen weisen auf einen Körper hin, dem die Bruttoformel $C_9H_7ON_2Br_5$ zukommt.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Berechnet für		
$C_9H_7ON_2Br_5$		M = 559
Gefunden	I	538
		530
	II	544
		523
	III	529

Analysen.

Berechnet für $C_9H_7ON_2Br_5$	C=19,32%	H=1,25%	N=5,01%	Br=71,56%
Gefunden I	—	—	5,06 %	—
II	—	—	5,09 %	—
III	—	—	—	71,31 %
IV	—	—	—	71,36 %
V	19,48 %	1,32 %	—	—
VI	19,28 %	1,38 %	—	—
VII	19,55 %	1,34 %	—	—

Der Körper $C_9H_7ON_2Br_5$ ist leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Xylol, Aceton und Essigäther, schwieriger in Alkohol, Aether und Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich in der Kälte nur langsam, bei gelindem Erwärmen rascher mit gelbroter

Farbe. Diese Lösung gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Kaliumdichromat eine Farbenreaktion. Konzentrierte Natronlauge wirkt in der Hitze zerstörend, ebenso konzentriertes Ammoniak, jedoch nicht so rasch wie erstere. Mit fuchsinschwefeliger Säure tritt rosa-Färbung ein. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Silbernitrat einen gelben Niederschlag ab, der beim Kochen in braun übergeht. Setzt man dieser Flüssigkeit etwas Ammoniak zu, so tritt Abscheidung von metallischem Silber ein.

Phenylhydrazin wirkt nicht auf den Körper ein. 5 gr Bromkörper wurden in wenig heissem Eisessig gelöst und mit 3 gr Phenylhydrazin einige Zeit erwärmt. Es scheiden sich beim Erkalten Kristalle von rotbrauner Farbe ab, die jedoch nach Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein gelb werden und den Schmelzpunkt 139—140° zeigen. Auch die Analyse ergab, dass das Ausgangsmaterial unverändert geblieben war.

Analyse:

0,2180 gr gaben 10,0 ccm N bei 18° und 723 mm = 5,12 % N

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_7ON_2Br_5$	
N = 5,01 %	5,12 % N

Einwirkung von Jod auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.

2,5 gr Isoxazolon wurden unter Kochen in Alkohol gelöst und hierzu nach und nach 1,6 gr Jod zugegeben. Die tiefbraun gefärbte Flüssigkeit wurde noch einige Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten hatten sich braungelbe, glänzende Blättchen abgeschieden, die nach mehrmaligem Umkristallisieren und Kochen mit Tierkohle die gelben Blättchen des Isoxazolons vom Schmelzpunkt 193° ergaben.

Analyse:

0,1644 gr gaben 30,2 ccm N bei 16° und 731 mm = 20,87 % N

Berechnet für	Gefunden:
$C_{10}H_9O_2N_3$	
N=20,76 %	20,87 %.

Auch ein Versuch in essigsaurer Lösung ergab dasselbe negative Resultat.

Darstellung des Bromkörpers $C_9H_7ON_2Br_5$ durch Einwirkung von Brom auf Anilinazo-acetessigester.

4 gr Anilinazo-acetessigester wurden in wenig heissem Eisessig gelöst und nach und nach mit der Lösung von 13,7 gr Br in Eisessig versetzt. Es entwich Bromwasserstoff in Menge. Die braunrote Lösung wurde noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und begann nach dieser Zeit gelbe Nadeln abzuscheiden, die beim Erkalten sich so vermehrten, dass die Reaktionsmasse zu einem Kristallbrei erstarrte. Die Ausbeute betrug 6,5 gr. Durch Zufügen von Wasser zur Mutterlauge schieden sich nochmal 2,1 gr ab, so dass die Gesamtausbeute 8,6 gr = 86 % der Theorie betrug. Der Körper ist völlig identisch mit dem Produkt, das erhalten wurde durch Einwirkung von Brom auf 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon. Er zeigte aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 139—140° und gab bei der Reduktion mittels Zink und Eisessig ebenfalls Reduktionsprodukte vom Schmelzpunkt 80° und 165—166°.

Analyse:

0,2650 gr gaben 12,1 ccm N bei 18° und 726 mm

Berechnet für $C_9H_7ON_2Br_5$	Gefunden
N = 5,01 %	5,12 % N.

Reduktion des Körpers $C_9H_7ON_2Br_5$ mittels Zinkstaub und Eisessig.

3 gr Bromkörper wurden in 150 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung wurde ständig in ganz schwachem Sieden erhalten. Man trägt Zinkstaub in kleinen Portionen ein, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, eine weisse Trübung zeigt. Die gesamte Reaktionsmasse wird dann vom ungelösten Zinkstaub abfiltriert

und mit Wasser versetzt. Bei längerem Stehen scheiden sich weisse Kristallnadeln ab. Ausbeute 0,5 gr. Dieselben zeigen, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 80°.

Analyse:

0,1115 gr gaben 0,1600 gr AgBr
= 61,06 % Br.

Wird die Reduktion nicht rechtzeitig unterbrochen, so erhält man ebenfalls einen weissen Körper, der jedoch kein einheitliches Produkt darstellt, sondern eine Mischung des eben beschriebenen mit einem zweiten Reduktionsprodukt; denn derselbe zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Er beginnt bei 75° zu schmelzen und ist erst bei ca 140° vollständig flüssig.

Setzt man die Reduktion des Bromkörpers längere Zeit (ca 3—4 Stunden) fort, so erhält man nach Filtrieren und Verdünnen mit Wasser einen ebenfalls weissen Körper vom Schmelzpunkt 165—166°. Den gleichen Körper erhält man, wenn man die oben erwähnte Mischung der beiden Reduktionsprodukte einer weiteren Reduktion unterwirft.

Dieser Körper ist als Rohprodukt eine gelbbraune Masse, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten wird. Die Ausbeute ist sehr schlecht. 17 gr Bromkörper lieferten 2,7 gr Rohprodukt, das durch zweimaliges Umkristallisieren auf 0,9 gr zusammenschmolz.

Analysen:

I. 0,0772 gr gaben 0,1272 gr CO_2 = 44,94 % C 0,0316 gr H_2O = 4,58 % H
II. 0,0632 gr „ 4,6 ccm N bei 18° und 711 mm = 7,99 % N
III. 0,1046 gr „ 0,0908 gr AgBr = 36,94 % Br
IV. 0,1756 gr „ 0,1524 gr AgBr = 36,93 % Br

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0491 gr Subst. in 22,89 gr Benzol Δ = 0,060° M = 183

Spaltung des 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolons mit konzentrierter Kalilauge.

20 gr Isoxazolon wurden in einer Lösung von 75 gr Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser 4 Stunden erhitzt. Es destillierte neben Wasserdämpfen eine geringe Menge gelblichen Oeles über. Gleichzeitig entwich Ammoniak, das in verdünnter Salzsäure aufgefangen und durch Sublimation, sowie Freimachen durch Kalilauge als solches identifiziert wurde. Im Destillationsgefässe blieb eine rotbraune Flüssigkeit zurück, aus der sich beim Erkalten Kristalle abschieden, äusserst leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die rote Lösung wurde mit Wasser verdünnt und der grösste Teil der Kalilauge mit konz. Salzsäure neutralisiert. Dann wurde Kohlensäure eingeleitet. Es schied sich in grösseren Mengen ein rotbraun gefärbter Körper ab. Die Ausbeute schwankte zwischen 9,2 und 11,5 gr. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt noch einigemale in Kalilauge aufgenommen, wieder mit Kohlensäure abgeschieden und dann aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ich erhielt so gelblich gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkt 147—148°. Dieselben lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Einige Tropfen $FeCl_3$-Lösung erteilen dieser Lösung eine intensiv violette Färbung, ebenso einige Tropfen Kaliumdichromatlösung. Eigentümlich ist das Verhalten der konz. schwefelsauren Lösung beim Erhitzen. Die ursprünglich rotbraune Farbe geht über grün, violett und rot über in hellbraun.

Der Körper löst sich spielend leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in heissem Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform, fast gar nicht aber in Ligroin.

Die mikroskopische Untersuchung desselben zeigte jedoch, dass die Kristalle nicht ganz rein waren. Weder durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, noch durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin konnte ein absolut reines Produkt erhalten werden.

Wie schon im theoretischen Teil bemerkt, rührt diese Verunreinigung von anhaftendem Methyl-N-phenyl-osotriazol her.

Der Körper ist nicht sehr beständig und färbt sich nach einiger Zeit gelbbraun. Wie die Analysen ergaben, hatte sich unter dem Einfluss der konz. Kalilauge das Hydrazoxim des Methylglyoxals gebildet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 53—66 %.

Bemerkenswert sind endlich noch die stark reduzierenden Eigenschaften des Methyl-glyoxal-hydrazoxims. Versetzt man ammoniakalische Silbernitratlösung mit alkoholischer Methyl-glyoxal-hydrazoximlösung, so entsteht ein Silberspiegel. *Fehling*'sche Lösung wird reduziert, und bei Zusatz von Kupferacetat erfolgt Reduktion zu rotbraunem Cuprooxyd. Die zuerst gefertigten Analysen ergaben sämtlich zu geringen Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt. Der Körper ist nämlich sehr leicht flüchtig und sublimiert, wenn nicht sehr stark erhitzt wird, aus der Verbrennungszone.

Analysen:

I. 0,1132 gr gaben 24,4 ccm N bei 17 ° u. 706 mm = 23,57 % N

II. 0,1884 gr „ 0,4238 gr CO_2 = 61,35 % C 0,1124 gr H_2O = 6,67 % H.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9H_{11}ON_3$	I	II
C = 61,02 %	—	61,35 %
H = 6,21 %	—	6,67 %
N = 23,73 %	23,57 %	—

Das Filtrat der Kohlensäurefällung scheidet bei Zugabe von Salzsäure einen amorphen Niederschlag ab, der nach Reinigen und Umkristallisieren den Schmelzpunkt 193 ° zeigt. Wie auch die Analysenresultate bestätigten, handelt es sich um unzersetzt gebliebenes 3-Methyl-4-anilinazo-isoxazolon.

Analysen:

I. 0,3484 gr gaben 0,3565 gr CO_2 0,0722 gr H_2O
= 58,85 % C = 4,89 % H

II. 0,0792 gr „ 14,4 ccm N bei 19° und 738 mm = 20,64 % N

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$	Gefunden
C=59,08 %	58,85 %
H= 4,46 %	4,89 %
N=20,69 %	20,64 %

Ueberführung des ω-α-Hydrazoxims des Methylglyoxals in das Diphenylhydrazon des Methylglyoxals.

1,0 gr Methyl-glyoxal-hydrazoxim wurde mit Phenylhydrazin im Ueberschuss versetzt und gelinde erwärmt. Nachdem eine eingetretene Gasentwickelung vorübergegangen war, wurde das Reaktionsprodukt in wenig Eisessig aufgenommen, und dann Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Es schieden sich gelbe Kristalle ab, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 145° des Methyl-glyoxal-diphenylhydrazons zeigten.

Analyse:

0,0564 gr gaben 11,2 ccm N bei 20° und 735 mm = 22,41 % N

Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4$ N = 22,22 %
Gefunden 22,41 %.

Anhang.

1-Acetyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Die Darstellungsweise dieses Körpers gibt *Curtius*[1]) an. Die Acetylverbindung zeichnet sich durch ihre Unbeständigkeit und Zersetzlichkeit aus. Nicht nur, wie *Curtius* anführt, beim Umkristallisieren infolge überflüssigen Kochens, sondern auch schon bei längerem Stehen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine Spaltung des Körpers in seine Komponenten ein.

1 gr des nach der *Curtius*'schen Angabe dargestellten 1-Acetyl-3-methyl-5-pyrazolons vom Schmelzpunkt 140° wurde zu 100 ccm Wasser gegeben. Unter häufigem Umschütteln trat erst nach Monaten Lösung ein, wobei aber der Körper sich in Essigsäure und 3-Methyl-5-pyrazolon gespalten hatte; denn die Lösung reagierte sauer und roch deutlich nach Essigsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde nun die Lösung über Calciumchlorid in Vacuum abgedunstet, und ich erhielt als Rückstand einen weissen Körper, der sich durch seine Reaktionen und durch den Schmelzpunkt 218° als 3-Methyl-5-pyrazolon erwies.

Ammoniumverbindung des 3-Methyl-5-pyrazolons.

Curtius gibt über diese Verbindung an[2]), dass sich das 3-Methyl-5-pyrazolon leicht in verdünntem Ammoniak

[1]) J. f. pr. Ch. 50, Seite 510.
[2]) J. f. pr. Ch. 50, Seite 510.

auflöst, dass aber beim Verdunsten im Vakuum eine Ammoniakverbindung auskristallisiere, die schon freies Pyrazolon enthalte.

Bei dem Versuche, das Ammoniumsalz des 3-Methyl-5-pyrazolons darzustellen, ging ich folgendermassen vor: 2 gr Pyrazolon wurden mit 20 ccm 50prozentiger Ammoniaklösung versetzt. Es trat leicht Lösung ein, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbte. Die gelbe Lösung wurde über Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgedunstet. Nach ca 24 Stunden hatten sich Kristalle abgeschieden, teilweise in Büscheln, teilweise traubenförmige Gebilde. Dieselben wurden kurze Zeit im Vakuum getrocknet und zeigten den Schmelzpunkt 218°. Ausbeute 1,7 gr. Die Mutterlauge wurde ebenfalls im Vakuum verdunstet und ergab 0,3 gr weisse Kristalle, die auch den Schmelzpunkt 218° zeigten, also gleichfalls freies Pyrazolon waren.

Ein Ammoniumsalz war also auf dem von *Curtius* angegebenen Wege nicht zu erlangen.

Methylpyrazolonsalz des 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolons.

Für die Darstellung dieses Körpers gibt *Curtius*[1]) zwei Wege an, nämlich einerseits durch Einwirkung von 1 Mol wässeriger, konzentrierter Natriumnitritlösung auf 1 Mol in Wasser suspendierten, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzten 3-Methyl-5-pyrazolons, anderseits durch Einleiten der roten Dämpfe, welche sich bei Einwirkung von Arsenik auf Salpetersäure bilden, in eine wässerige Lösung von 3-Methyl-5-pyrazolon. *Curtius* betrachtet den entstandenen Körper als 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon und gibt den Schmelzpunkt desselben mit 194° an.

[1]) J. f. pr. Ch. 50, Seite 512.

Guttmann[1]) dagegen findet den Schmelzpunkt des 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon bei 224°,

Knorr[2]) bei 230°,

Betti[3]) ebenfalls bei 230°,

Wolff[4]) bei 232°,

Schaub[5]) bei 230—231°.

Dass der Körper vom Schmelzpunkt 194° nicht das 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon sein kann, ist einleuchtend.

Guttmann[6]) sucht nun den *Curtius*'schen Körper vom Schmelzpunkt 194° dadurch zu erklären, dass er annimmt, das stark saure Isonitroso-methyl-pyrazolon bilde mit der schwachen Base Methyl-pyrazolon ein Salz. Letztere Ansicht dürfte unhaltbar sein; denn alle folgenden Versuche, aus dem Isonitroso-methylpyrazolon mit stärkeren Basen Salze zu erhalten, verliefen resultatlos.

Kondensationsversuche mit Isonitroso-methylpyrazolon.

I. 0,5 gr Isonitroso-methylpyrazolon wurden mit 0,4 gr Anilin eine Stunde in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe Kristalle ab, 0,4 gr vom Schmelzpunkt 223°. Nach Umkristallisieren aus 95prozentigem Alkohol war der Schmelzpunkt 224°.

II. 1 gr Isonitroso-methylpyrazolon wurde in alkoholischer Lösung mit 1,5 gr Anilin 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Auch hier schieden sich nach dem Erkalten die gelben Kristalle des Isonitroso-methylpyrazolons unverändert wieder ab. Ausbeute 0,85 gr. Der Schmelzpunkt lag bei 222°, nach dem Umkristallisieren bei 224°.

[1]) Diss. Heidelberg 1903, Seite 20.
[2]) Annalen 328, Seite 66.
[3]) Gaz. chim. it. 1904/I, Seite 180.
[4]) B. 37, Seite 2832.
[5]) Schaub, Diss. Tübingen 1908, Seite 18.
[6]) Diss. Heidelberg 1903, Seite 20.

III. 1 gr Isonitroso-methylpyrazolon wurde mit 0,7 gr Pyridin in alkoholischer Lösung 9 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Auch hier war keine Reaktion eingetreten, denn die nach dem Erkalten abgeschiedenen gelben Kristalle erwiesen sich ebenfalls als unverändertes Isonitroso-methylpyrazolon vom Schmelzpunkt 224°.

IV. 1 gr Isonitroso-methylpyrazolon und 1,6 gr 3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon wurden in alkoholischer Lösung 9 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten schieden sich zuerst rote Blättchen, dann gelbe Nadeln ab. Dieselben wurden mechanisch getrennt und umkristallisiert. Die roten Blättchen waren unverändertes 3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon vom Schmelzpunkt 197°, die gelben Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 224° des Isonitroso-methylpyrazolons.

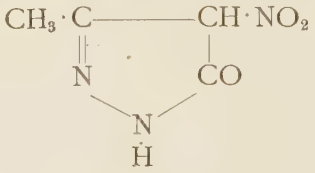
V. 0,5 gr Isonitroso-methylpyrazolon und 1,8 gr Anilinazo-methylpyrazolon wurden 4 Stunden im Bombenrohr auf ca 160° erhitzt. Die gelbrote Flüssigkeit war dunkelbraun geworden. Es hatten sich braunrote Blättchen abgeschieden. Dieselben wurden unter Zusatz von Tierkohle mehreremale umkristallisiert. Sie waren nun gelbrot geworden und zeigten dann den Schmelzpunkt 197°, waren also unverändertes 3-Methyl-4-anilinazo-5-pyrazolon. Das Isonitroso-methylpyrazolon hatte sich zersetzt und war nicht mehr als solches nachweisbar.

VI. 1 gr Isonitroso-methylpyrazolon wurde mit 1 gr Collidin 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Auch dieser Versuch fiel negativ aus; denn die nach dem Erkalten abgeschiedenen gelben Kristalle zeigten nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 224°.

Das sogenannte Methylpyrazolonsalz des Isonitroso-methylpyrazolons dürfte nichts anderes sein als ein inniges Gemenge der beiden Körper; denn ein in der Reibschale zusammengeriebenes Gemisch der beiden

Substanzen in molekularen Mengen zeigte den Schmelzpunkt 189—190°, liegt also in nächster Nähe des für das Salz angegebenen Schmelzpunktes 194°.

Einwirkung von konz. Salpetersäure auf 3-Methyl-5-pyrazolon.



2 gr 3-Methyl-5-pyrazolon wurden mit 5 gr Salpetersäure vom spez. Gew. 1,39 übergossen. Es trat sofort heftige Stickoxydentwicklung ein, und die ganze Masse färbte sich rotbraun. Bei sofortigem Zusatz von Wasser fiel ein rosaroter Körper aus, der durch mehrmaliges Umkristallisieren unter gleichzeitiger Behandlung mit Tierkohle weissgelbe Kristalle ergab, deren Schmelzpunkt bei 280° lag.

Verbrennungen:

I. 0,1162 gr gaben 30,6 ccm N bei 20° u. 729 mm = 29,43 % N

II. 0,1451 gr „ 0,0492 gr H_2O = 3,89 % H; 0,1734 gr CO_2 = 33,42 % C

III. 0,1900 gr „ 0,0653 gr H_2O = 3,84 % H; 0,2333 gr CO_2 = 33,49 % C

Berechnet für	Gefunden		
$C_4H_5O_3N_3$	I	II	II
N = 29,38 %	29,43 %	—	—
C = 33,55 %	—	33,42 %	33,49 %
H = 3,52 %	—	3,89 %	3,84 %

Durch Einwirkung der Salpetersäure war, wie obige Verbrennungen ergaben, das vorstehende Pyrazolon nitriert worden.

Da die Ausbeuten bei obigem Verfahren ziemlich schlechte waren — ich erhielt nur 50—55 % der Theorie —

änderte ich den Versuch dahin ab, dass ich auf 2 gr Pyrazolon 20 ccm HNO_3 (spez. Gew. 1,39) einwirken liess. Unter ganz gelindem Erwärmen trat Lösung ein. Die Flüssigkeit war rosa bis rötlichbraun gefärbt, und zwar um so dunkler, je höher die Temperatur bei der Lösung gestiegen war. Nach kurzem Stehen wurde sie in nicht zu viel Wasser gegossen. Bald hatten sich teils gelbliche, teils rosa Kristalle abgeschieden, die durch Umkristallisieren und Behandeln mit Tierkohle die oben erwähnten weissgelben Kristalle vom Schmelzpunkt 280° lieferten. Die Ausbeute wurde durch letzteres Verfahren erheblich verbessert; ich erhielt aus 2 gr 3-Methyl-5-pyrazolon nun 2,5—2,6 gr des Nitropyrazolons = 86—90 % der Theorie.

Das Nitropyrazolon ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, aus welchen es zu den Verbrennungen umkristallisiert wurde, und zwar löst es sich hierin mit gelblicher Farbe. Natronlauge löst es leicht mit schön roter Farbe.

Der Körper zeigt sich also völlig identisch mit dem von *Betty* erhaltenen 3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon.